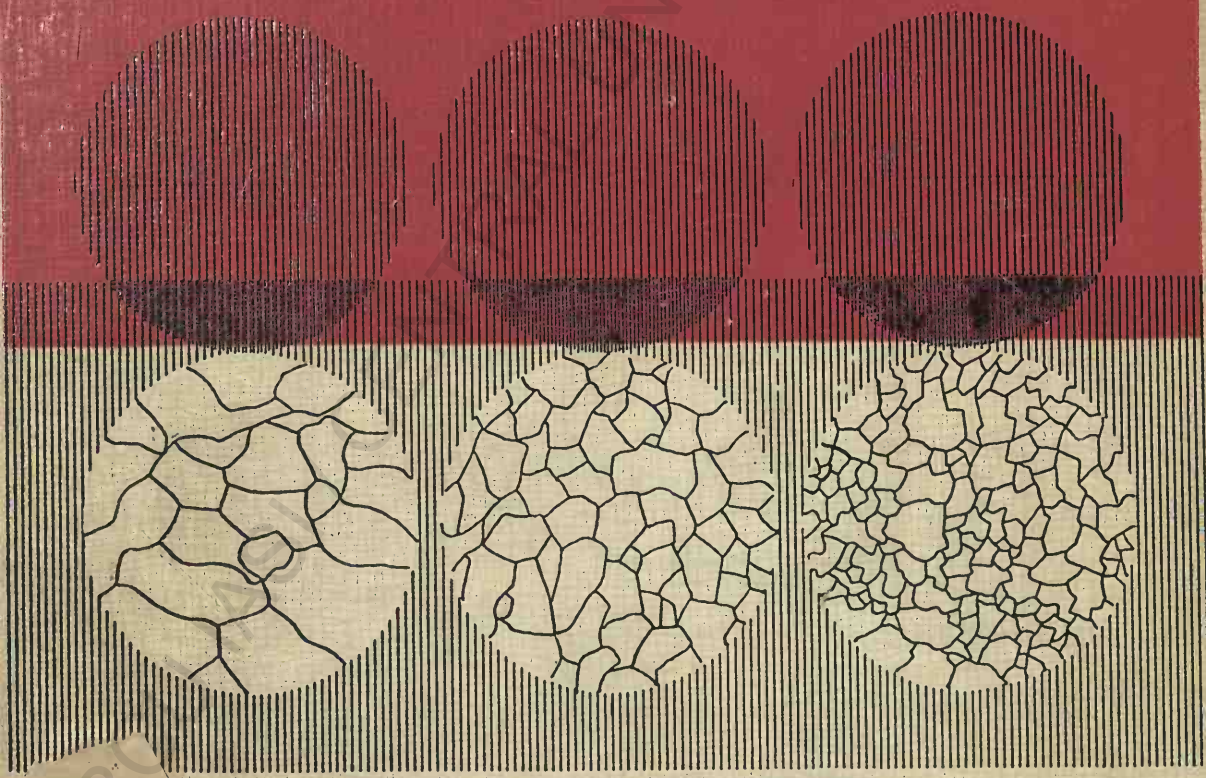
IULIU POP

MIRCEA CRIȘAN

FIZICA CORPULUI SOLID ȘI A SEMICONDUCTORILOR



7229

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1983

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

IULIU POP
profesor dr. doc.

MIRCEA CRIȘAN
lector dr.

FIZICA CORPULUI SOLID ȘI A SEMICONDUCTORILOR

304246
B.C.U. IASI

Editura Didactică și Pedagogică,
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Manuscrisul lucrării a fost analizat și aprobat de colectivul Catedrei de fizica solidului, magnetism și electronică și de Biroul executiv al senatului Universității „Babeș-Bolyai" din Cluj-Napoca.

31.299
II. 7229

Redactor: prof. ILEANA BÎRSAN
Tehnoredactor: T. BĂLĂIȚĂ
Coperta: N. SÎRBU

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚA

Cursul „Fizica corpului solid și a semiconductorilor" destinat studenților din anul IV al facultăților de fizică, caută prin problemele prezentate să familiarizeze cititorul cu noțiunile fundamentale și metodele specifice domeniului fizicii corpului solid. Problemele dezvoltate au fost selectate astfel ca să se poată descrie în mod logic modelul structural și energetic al corpului solid cristalin pe de o parte, iar pe de altă parte să ofere un instrument de lucru pentru cercetarea și studiul structurii și proprietăților fizice ale corpului solid. Comprimarea cursului la două ore săptămînal și limitarea volumului lucrării au determinat expunerea detaliată și extinsă a unor teme, considerate de către autori ca fiind strict necesare și de bază, în detrimentul multor fenomene și metode interesante care au trebuit să fie omise.

Structura și conținutul cursului au fost concepute astfel încît să fie util atît studenților care se specializează în fizică pentru cercetare științifică, pentru activitate în domeniul tehnologiei, pentru activitate didactică, cît și studenților de la secțiile de fizică-chimie și de la facultățile de electrotehnică ale institutelor politehnice care audiază cursul facultativ de fizica solidului. Cursul poate fi consultat cu folos și de către studenții facultăților de mecanică și de metalurgie ca auxiliar al cursului de tehnologia metalelor.

Elaborarea și redactarea materialului de fizica solidului a fost făcută de către profesor doctor docent Iuliu Pop, iar cea de fizica semiconductorilor de către lector dr. Mircea Crișan.

Orice sugestie și observație critică din partea cititorilor menite să îmbunătățească nivelul și calitatea cursului, adresate autorilor, vor fi primite cu recunoștință și gratitudine.

Pentru ajutorul acordat la dactilografierea și pregătirea materialului grafic, autorii exprimă mulțumiri colaboratoarelor Maria Székely și Livia Coste.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru citirea și analiza manuscrisului cît și pentru observațiile și sugestiile făcute, autorii își exprimă recunoștința și mulțumirile colegilor prof. dr. Alexandru Nicula și lector dr. Néda Árpád de la Facultatea de fizică din Cluj-Napoca.

Cluj-Napoca, 25 ianuarie 1983

AUTORII

Iuliu Pop și Mircea Crișan

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Partea întîi
STRUCTURA CORPULUI SOLID

1. Considerații generale 9

2. Elemente de geometrie a cristalelor 11

2.1. Stări structurale 11
2.2. Starea cristalină 12
2.2.1. Aranjarea reticulară 12
2.2.2. Celula elementară 14
2.2.2.1. Celula magnetică 15
2.2.2.2. Celula Wigner-Seitz 16
2.2.3. Rețele Bravais 16
2.2.4. Rețeaua reciprocă 20
2.2.4.1. Indici Miller 23
2.2.4.2. Distanța interplanară 23
2.2.5. Simetria cristalelor 25
2.2.5.1. Simbolul nodurilor, direcțiilor și planelor 25
2.2.5.2. Elementele de simetrie 26
2.2.5.3. Clase de simetrie 27
2.2.6. Simetria magnetică 29
2.3. Determinarea experimentală a elementelor de simetrie. Goniometria 33
2.3.1. Goniometrul de aplicație 34
2.3.2. Goniometrul de reflexie 34
2.4. Reprezentarea grafică a cristalelor 35
2.4.1. Proiecția sferică 36
2.4.2. Proiecția gnomonică 36
2.4.3. Proiecția stereografică 37

3. Metode microscopice de investigare a structurii corpului solid 40

3.1. Microscopia metalografică 40
3.1.1. Principiul de construcție și funcționare al microscopului metalografic 40
3.1.2. Prepararea probelor 41
3.1.3. Analiza microstructurii sistemelor metalice 43
3.2. Microscopia electronică 47
3.2.1. Principiul de construcție și funcționare al microscopului electronic cu transmisie . . 49
3.2.2. Detalii structurale investigate prin microscopia Lorentz 51
3.2.3. Studiul structurilor periodice și al defectelor 53
3.3. Microscopia autoionică 55

4. Metode difractometrice de studiu a structurii corpului solid 57

4.1. Studiul structurii corpului solid cu ajutorul razelor X și al difracției de neutroni . 57
4.1.1. Spectrul continuu al radiației X 57
4.1.2. Spectrul caracteristic al radiației X, primar și secundar 58
4.1.3. Descifrarea structurii corpului solid cu ajutorul difracției razelor X și difracției de neutroni 59
4.1.3.1. Factorul atomic de împrăștiere 61
4.1.3.2. Ecuațiile lui Laue 61

4.1.3.3. Factorul şi amplitudinea de structură 62
4.1.4. Descifrarea structurilor magnetice 65
4.1.5. Descifrarea spectrelor de raze X 66
4.1.5.1. Intensitatea liniilor spectrale 67
4.1.5.2. Metoda grafică de indexare a röntgenogramelor 68
4.1.5.3. Metoda analitică de indexare a röntgenogramelor 70
4.1.5.4. Metoda reţelei inverse de indexare a röntgenogramelor 74

Partea a doua
MODELUL CORPULUI SOLID

1. Legătura atomilor în cristal 77

1.1. Natura forţelor de interacţiune ale atomilor în cristal 77
1.1.1. Forţele de respingere interatomică în cristal 79
1.1.2. Legătura covalentă sau homeopolară 80
1.1.3. Legătura universală de tip Van der Waals 89
1.1.4. Legătura ionică sau heteropolară 90
1.1.5. Legătura metalică 94
1.1.6. Legătura de hidrogen 96

2. Spectrul energetic şi corpul solid 96

2.1. Spectrul fononic şi oscilaţiile termice ale reţelei 97
2.1.1. Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline unidimensionale 99
2.1.1.1. Cuantificarea oscilaţiilor termice ale şirului reticular 101
2.1.2. Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline unidimensionale complexe 104
2.1.3. Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline tridimensionale complexe 109
2.1.3.1. Proprietăţile şi statistica fononilor 111
2.1.3.2. Energia internă a reţelei cristaline 113
2.2. Spectrul energetic electronic 114
2.2.1. Starea electronului în cristalul ideal 114
2.2.1.1. Aproximaţia adiabatică 115
2.2.1.2. Spectrul energetic al sistemului de electroni liberi 116
2.2.1.3. Aproximaţia unielectronică 117
2.2.1.4. Teorema lui Bloch 121
2.2.1.5. Proprietăţile electronului în cîmp periodic şi modelul zonal. Noţiunea de masă efectivă 123
2.2.1.6. Viteza şi acceleraţia electronului în cîmp periodic 127
2.2.1.7. Conducţia electrică în zona de valenţă aproape plină şi noţiunea de „gol" . . . 128
2.2.1.8. Zona Brillouin şi suprafeţe Fermi 130
2.2.1.9. Aproximaţia electronilor cvasiliberi 132
2.2.1.10. Aproximaţia electronilor puternic legaţi 136

Partea a treia
UNELE PROPRIETĂŢI FIZICE ALE CORPULUI SOLID

1. Proprietăţile mecanice ale corpului solid 140

1.1. Proprietăţile elastice ale cristalelor 140
1.1.1. Analiza deformaţiilor elastice şi a tensiunilor 140

2. Proprietăţile termice ale corpului solid 142

2.1. Dilataţia termică 143
2.2. Căldura specifică a corpului solid 144
2.2.1. Căldura specifică nucleară 144
2.2.2. Căldura specifică electronică 145
2.2.3. Conductivitatea termică a corpului solid 147
2.2.3.1. Conductivitatea termică a metalelor 150

3. Proprietăţile electrice ale corpului solid 152

3.1. Conductivitatea electrică a metalelor 153

4. Proprietăţile magnetice ale corpului solid 154

4.1. Teoria cuantică a paramagnetismului 156
4.1.1. Teoria generală a paramagnetismului electronilor de conducţie 158

4.1.2. Feromagnetismul în aproximația undelor de spin 160
4.1.3. Antiferomagnetismul în aproximația cîmpului molecular 165
4.1.4. Feromagnetismul în aproximația cîmpului molecular a lui Néel 168
4.1.5. Magnetizarea structurilor magnetice complexe în aproximația undelor de spin . . 170

5. Supraconductibilitatea 173

5.1. Caracterizarea generală a stării supraconductoare 174
5.1.1. Lungimea de coerență și clasificarea supraconductorilor 175
5.2. Teoria microscopică a fenomenului de supraconductibilitate 179
5.2.1. Principiile fizice ale teoriei microscopice 179
5.2.2. Calculul spectrului energetic în teoria B.C.S 181

Partea a patra
FIZICA SEMICONDUCTORILOR

1. Semiconductori — generalități 183

1.1. Semiconductori intrinseci 184
1.2. Semiconductori extrinseci sau cu impurități 185

2. Studiul stărilor localizate ale electronului în cristal 188

2.1. Stări locale ale electronului în cristal 188
2.2. Calculul nivelelor donoare 193
2.3. Calculul nivelelor acceptoare 195
2.4. Stări de suprafață 200
2.5. Nivele excitonice 202
2.6. Polaroni 208
2.7. Nivele adînci în semiconductori 215

3. Statistica purtătorilor de sarcină în semiconductori 218

3.1. Metoda generală de descriere a statisticii purtătorilor 218
3.2. Distribuția purtătorilor în semiconductori 220
3.2.1. Densitatea de stări pentru electroni și goluri într-un semiconductor 220
3.2.2. Concentrațiile de echilibru ale purtătorilor de sarcină în semiconductori 221
3.3. Semiconductori degenerați 223
3.4. Semiconductori nedegenerați 224
3.5. Semiconductori intrinseci 225
3.6. Semiconductori extrinseci 226

4. Fenomene de transport în semiconductori 231

4.1. Ecuația lui Boltzmann. Aproximația timpului de relaxare 231
4.2. Conductibilitatea electronică a semiconductorilor cu suprafețe izoenergetice sferice . 234
4.3. Efectul Hall 237
4.4. Împrăștierea purtătorilor pe impurități ionizate 238

5. Proprietăți optice ale semiconductorilor 240

5.1. Interacțiunea purtătorilor de sarcină cu cîmpul electromagnetic 240
5.2. Absorbția intrinsecă a luminii de către semiconductori 242
5.3. Fotoconducția 244

6. Fenomene de contact și dispozitive semiconductoare 246

6.1. Lucrul de ieșire, bariera de suprafață emisie electronică 246
6.2. Contactul metal-semiconductor 247
6.3. Caracteristica curent-tensiune a contactului metal-semiconductor 249

7. Semiconductori necristalini 251

7.1. Introducere 251
7.2. Mișcarea electronilor într-o rețea unidimensională dezordonată 252
7.3. Densitatea de stări a metalelor necristaline și clasificarea lor 255
7.4. Mecanisme de conducție la semiconductori necristalini 256

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PARTEA ÎNTÎI

STRUCTURA CORPULUI SOLID

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Din experiența cotidiană rezultă primele informații relative la mediul înconjurător. Astfel natura ne apare organizată într-o diversitate enormă de corpuri, care dintr-un început se prezintă grupate în trei mari categorii, cunoscute sub denumirea de stări de agregare: *starea gazoasă; starea lichidă* și *starea solidă*. Apartenența unui corp la una din cele trei stări de agregare nu este un fapt întîmplător, arbitrar, aprioric determinat, ci este rezultatul stării energetice în care se găsește corpul sau sistemul de corpuri într-un moment de timp dat. În funcție de temperatura la care se află, un corp poate parcurge succesiv toate cele trei stări de agregare. Într-adevăr, luînd un sistem atomic, sau molecular cum ar fi un element chimic sau o substanță compusă, spre exemplu un metal — fierul, sau o substanță mai complexă — apa, aparțin în condiții obișnuite stării de agregare solide și respectiv lichide. Sistemul atomic, ca element chimic, aflat în stare solidă, modificîndu-i starea energetică prin simplă încălzire poate parcurge succesiunea celor trei stări de agregare din starea solidă în starea lichidă și apoi în stare gazoasă sau de vapori. Procesul este și reversibil, adică parcurge succesiunea stărilor de agregare în ordine inversă prin cedarea energiei, prin simplă răcire. Sistemul molecular, apa, ca substanță compusă din punct de vedere chimic, din stare lichidă poate trece în stare de vapori prin ridicarea temperaturii, sau poate trece în stare solidă (gheață) prin scăderea temperaturii.

Cu toate că stările de agregare reprezintă consecința stării energetice a sistemului, ele se deosebesc în același timp și din punct de vedere structural, motiv pentru care studiul lor se abordează separat și cu metode specifice în cadrul unor discipline de fizică cu obiect și conținut de studiu precis delimitat și bine determinat.

Dintre stările de agregare, starea gazoasă este cea mai simplă, fiind lipsită de o ordine internă, ca urmare a slabei intensități a forțelor de interacțiune dintre atomii sau moleculele ce alcătuiesc sistemul, datorită accentuării mișcării termice care determină haosul atomo-molecular. Pentru studiul gazelor sînt adecvate metodele fizicii statistice, așa cum s-a putut constata din studiul fizicii moleculare.

Prin opoziție cu starea gazoasă, starea de agregare solidă-cristalină se caracterizează printr-o ordine internă cu o simetrie remarcabilă, datorită forțelor de interacțiune intense ce acționează între particulele componente. Drept consecință a acestor particularități în structură, starea gazoasă și starea solidă cristalină sînt cele mai bine cunoscute. Starea lichidă fiind o stare de agregare intermediară, cu o structură internă cu totul deosebită ce conduce la o anumită ordine locală, intermediară între faza complet dezordonată a stării gazoase și faza ordonată a stării solide-cristaline, este cel mai puțin cunoscută. Există unele modele de lichide și încercări

teoretice de a explica această stare, însă sînt departe de o formulare definitivă.

Sub aspect structural substanța se mai poate clasifica în cristale solide (mai puțin starea solidă amorfă) cu o structură regulată și legată; lichide (inclusiv lichidele suprarăcite și solidul amorf) cu o structură internă neregulată și legată și gazele cu o structură neregulată și nelegată.

Bazat pe aceste aspecte J. D. Bernal a încercat să caute o anumită ordine în dispunerea dezordonată a moleculelor în lichide, elaborînd o metodă geometrică nouă de analiză, care se pare că deschide calea spre o teorie generală a stării lichide.

În cursul de mecanică și acustică, la capitolul privind simetria cristalină s-a arătat că pentru cristalele reale caracteristice stării solide, analiza geometrică a relevat existența axelor de simetrie numai de ordinul 2; 3; 4 și 6, axa de simetrie de ordinul 5 fiind interzisă. Analiza geometrică a lui J. D. Bernal a arătat că în lichide numai axa de simetrie de ordinul 5 este permisă, celelalte fiind interzise. În lichide moleculele se unesc de așa manieră, încît să formeze numai poliedre cu simetrie de ordinul 5, care formează o ordine locală în dezordinea generală a lichidului. Poliedrele cu simetria de ordinul 5 reprezintă configurații geometrice compacte formate din asocieri de tetraedre. Aceste pentapoliedre nu pot crește prea mult pentru că se împiedică reciproc prin atingere, generînd în ansamblu o fază dezordonată.

În ansamblu, faza condensată — lichidă și solidă reunește în structura sa poliedre ce au axe de simetrie de ordinul 2; 3; 4; 5 și 6, restul fiind interzise.

Solidul cristalin, din punctul de vedere al structurii atomice, poate fi considerat ca fiind format din ansamblul a două subsisteme relativ independente: rețeaua ionică a cristalului și norul electronilor colectivizați. În nodurile rețelei cristaline sînt dispuse nucleele atomilor și partea localizată a învelișului electronic. Electronii periferici ai atomului liber, sau în alți termeni electronii de valență, prin formarea stării condensate cristaline suferă o modificare radicală a caracterului mișcării lor, devenind colectivizați.

În funcție de caracterul modificării învelișului electronic se generează diferite tipuri de cristale cu diverse variante ale tipului de legătură: cristale cu legătură metalică, semiconductoare, ionică sau moleculară. În realitate cel mai frecvent intervin cazurile intermediare, cu o hibridizare a tipurilor de legătură, una dintre ele avînd rolul predominant, ceea ce determină tipul de cristal.

În considerațiile teoretice asupra corpului solid cristalin se precizează modelul cu hamiltonianul corespunzător, iar pentru determinarea spectrului energetic se recurge la o metodă aproximativă, pentru că problema referindu-se la mai multe corpuri nu poate fi rezolvată exact. Dar și în cazul unei rezolvări exacte a problemei, soluția ar fi practic inutilă. Astfel, în aproximația adiabatică, scheletul rețelei cristaline se consideră imobil, iar energia cinetică corepunzătoare neglijabilă, în timp ce cîmpul periodic al rețelei se consideră ca o sursă de forțe exterioare cu o simetrie determinată, în raport cu care sistemul electronic se mișcă independent. În următoarea aproximație se ia în considerare și mișcarea nodurilor rețelei cristaline, de care este legată o importantă energie. Cuantificarea acestei mișcări conduce la imaginea unui gaz ideal, format din cvasiparticule independente, sau în alți termeni din unde elastice sau fononi. În cadrul sistemului

spectrul energetic al excitaţiilor elementare prezintă şi alte ramuri, a căror natură este însă determinată de aspectul concret al comportării fizice, dacă cristalul este conductor, semiconductor, dielectric, fero-sau antiferomagnetic, segneto- sau antisegnetoelectric, supraconductor etc.

Iniţial teoria corpului solid se referea la descrierea cristalului ideal, etapă care fără îndoială a dus la rezultate şi concluzii importante. În fond noţiunea de cristal ideal este numai o construcţie teoretică, pentru că în realitate majoritatea cristalelor reprezintă sisteme cu defecte şi impurităţi. Prezenţa defectelor în reţea modifică în mod esenţial caracterul spectrului energetic şi conduce la însuşiri fizice deosebite ; ceea ce le conferă cele mai diverse aplicaţii practice. Tehnica modernă ar fi de neconceput fără asemenea materiale, în pofida modelului teoretic abstract care clarifică problemele şi natura fenomenelor fizice.

2. ELEMENTE DE GEOMETRIE A CRISTALELOR

Pentru studiul spectrului energetic şi al cristalului este nevoie mai întîi de cîteva elemente cu ajutorul cărora să se poată ajunge la o reprezentare matematică adecvată a noţiunii de cristal.

2.1. STĂRI STRUCTURALE

Modificînd starea energetică a unui sistem atomic sau molecular, se poate acţiona direct asupra intensităţii forţelor de interacţiune dintre atomi sau molecule şi, dacă sistemul se află în stare gazoasă sau de vapori, va parcurge succesiunea stărilor de agregare ca urmare a procesului de condensare. În funcţie de viteza de răcire, în procesul de condensare se pot genera mai multe tipuri de faze structurale ca : *amorfă, nematică, colesterică, smectică* şi *cristalină.*

Starea amorfă constă din dispunerea dezordonată a particulelor componente după toate direcţiile spaţiale, atît local cît şi global, analog unui fluid foarte vîscos (fig. I.1.a).

Starea nematică reprezintă un început de organizare unidimensională, o aranjare regulată a particulelor componente de formă alungită fibrilară, denumită aranjare aperiodică (fig. I.1.b).

Starea colesterică constă dintr-o aranjare unidimensională, ca şi în starea nematică, cu deosebirea că particulele componente sînt spiriforme.

Starea smectică este caracterizată printr-un grad mai înalt de organizare, aranjare bidimensională, tabelară a particulelor alungite componente (fig. I.1.c), cu început de periodicitate. Pe a treia dimensiune se mai păstrează dezordinea, aşa cum este redat în partea de jos a figurii. Stările struc-

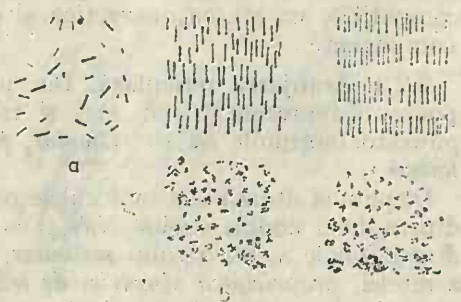


Fig. I. 1 a, b, c

turale enumerate, nematică, colesterică și smectică, denumite și *stări mezomorfe*, reprezintă stări intermediare, de tranziție între starea amorfă și starea cristalină. Aceste stări mai sînt cunoscute și sub denumirea de cristale lichide.

Starea cristalină reprezintă cel mai înalt grad de ordonare al atomilor sau moleculelor după toate trei direcțiile spațiale, cu o periodicitate strictă, care generează proprietatea simetriei de translație și de rotație, corpul avînd o formă geometrică mărginită de fețe plane, muchii și colțuri, cu o simetrie remarcabilă.

În urma solidificării, substanța primește o serie de însușiri fizice, care devin proprietăți intrinseci, grupate în două categorii: *scalare* și *vectoriale*. Proprietățile vectoriale (variabile cu direcția) pot fi continue în cazul substanțelor amorfe și discontinue în cazul substanțelor cristaline. Substanțele solide sînt *izotrope* în cazul cînd proprietățile fizice nu variază cu direcția și *anizotrope* în caz contrar.

Cu toate că proprietățile fizice ale stărilor structurale precristaline (amorfe și mezomorfe) sînt deosebit de interesante, studiul solidului amorf și al cristalelor lichide constituind obiectul altor discipline fundamentale și cu caracter aplicativ, noi nu vom dezvolta mai mult această parte, ci ne vom limita strict numai la descrierea solidului cristalin.

2.2. STAREA CRISTALINĂ

În procesul de solidificare, dacă răcirea sistemului se face cu o viteză suficient de redusă, prin stimulare cu germeni sau centri de cristalizare se poate obține starea solidă monocristalină (prin tragere din topitură). Altfel, lichidul se transformă într-o masă solidă policristalină cu microcristalite mai mari sau mai mici în funcție de viteza de răcire. Invers, din faza policristalină prin procesul de recristalizare, microgranulele sau microcristalitele se pot mări unul în detrimentul celuilalt ca urmare a dinamicii interne stimulate de temperatură, rezultînd faza monocristalină. Dacă procesul de răcire este brusc se poate obține faza amorfă a corpului solid.

În prezent sînt puse la punct o serie de tehnici prin care se pot obține în mod controlat fie faza monocristalină, fie faza amorfă.

În procesul de cristalizare sau de recristalizare, atomii sau moleculele se dispun ordonat, periodic în lungul anumitor direcții, cu aceeași perioadă pe toate cele trei direcții spațiale, sau cu perioade diferite, direcțiile închizînd între ele unghiuri drepte sau unghiuri diferite de unghiuri drepte, compatibile cu starea energetică și dimensiunile atomilor sau moleculelor componente.

2.2.1. **Aranjarea reticulară.** Din punct de vedere geometric un cristal poate fi reprezentat uni-, bi- și tridimensional, rezultînd în mod corespunzător noțiunile de *șir reticular*, *plan reticular* și *rețea spațială* sau *cristalină*.

Dispunînd atomii sau moleculele periodic pe o anumită direcție, distanța dintre două noduri vecine $N_iN_{i+1} = a$ fiind perioada rețelei cristaline unidimensionale sau a șirului reticular, rezultă imediat proprietatea de bază a rețelei, *proprietatea simetriei de translație*. Cu alte cuvinte, adoptînd un sens pozitiv pentru șirul reticular, prin simplă translație pe direcția șirului cu o perioadă de rețea, sau cu un multiplu întreg al perioadei se poate

obține oricare nod al rețelei, deci în tregul șir reticular. În felul acesta dacă perioadei șirului reticular i se atașează un vector $\vec{a}_i$, atunci față de originea șirului reticular se poate exprima printr-un vector $\vec{a}_n$ poziția oricărui nod și deci se poate scrie ecuația vectorială a rețelei cristaline unidimensionale (fig. I.2).

Fig. I. 2

$$\vec{a}_n = n_1\vec{a}_1, \quad n_1 \text{ fiind întreg.} \tag{I.1}$$

Generalizînd problema pentru cazul bidimensional se obține ecuația vectorială a planului reticular sau a rețelei cristaline bidimensionale (fig. I.3).

$$\vec{a}_n = \sum_{i=1}^{2} n_i\vec{a}_i, \quad n_i \text{ fiind numere întregi} \tag{I.2}$$

Vectorii $\overrightarrow{N_0N_1} = \vec{a}_1$ și $\overrightarrow{N_0N_1'} = \vec{a}_2$ în cazul planului reticular marchează perioadele rețelei, sau vectorii de bază $\vec{a}_i$ $(i = 1, 2)$.

Generalizarea problemei pentru cazul tridimensional (fig. I.4) conduce la ecuația vectorială a rețelei cristaline spațiale

$$\vec{a}_n = \sum_{i=1}^{3} n_i\vec{a}_i, \tag{I.3}$$

unde n_i sînt numere întregi, iar $\vec{a}_i$ $(i = 1, 2, 3)$ vectorii de bază ai rețelei cristaline tridimensionale.

Proprietatea generală a rețelei cristaline ideale, acea a simetriei de translație, poate fi exprimată prin vectorul translație

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^{3} m_i\vec{a}_i \quad (m_i, \text{ întregi}) \tag{I.4}$$

care aplicat rețelei o transformă în ea însăși.

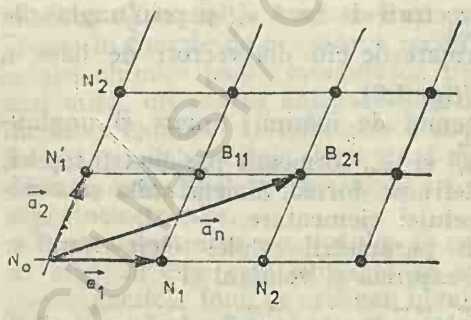


Fig. I. 3

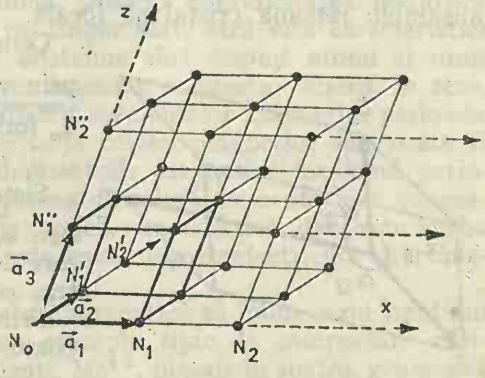


Fig. I. 4

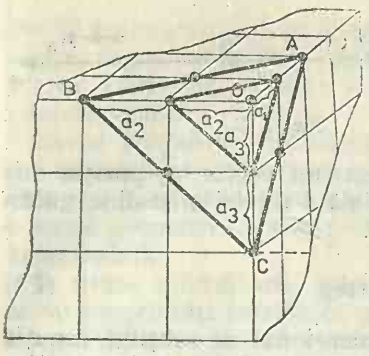


Fig. I. 5

În ecuațiile vectoriale ale șirului reticular, planului reticular și ale rețelei cristaline spațiale vectorul $\vec{a}_n$ (I.1), (I.2) și (I.3) reprezentînd poziția unui nod oarecare în rețea, se numește *vectorul rețelei directe*, sau în spațiul direct. Precizarea se impune, pentru că va interveni și noțiunea de vector al rețelei inverse sau al spațiului reciproc.

Noțiunea de plan reticular are un conținut mai profund decît o simplă noțiune geometrică, luată în sensul particularizării noțiunii de rețea cristalină tridimensională, ea intervine în probleme de descifrare a structurii corpului solid, și în multe alte probleme. Dacă prin trei puncte sau noduri ale rețelei cristaline se duce un plan, el va întîlni și alte noduri și va constitui deci un plan reticular. Fie, de exemplu, planul ABC (fig. I.5), care taie pe cele trei muchii ale rețelei paralelipipedice segmentele $OA = 2a_1$; $OB = 2a_2$; și $OC = 2a_3$. Acest plan reticular este paralel cu un alt plan reticular de parametri (1/2) $OA = a_1$, (1/2) $OB = a_2$ și (1/2)$OC = a_3$ ș.a.m.d. În acest fel, se constată că orice plan reticular din rețeaua spațială este determinat de către un sistem de trei parametri, care formează raportul

$$m_1a_1 : m_2a_2 : m_3a_3. \qquad \text{(I.5)}$$

Pentru structurile cristaline reale densitatea nodurilor cuprinse într-un plan reticular constituie un indiciu important. Într-adevăr fețele probabile ale cristalelor sînt delimitate de plane reticulare cu densitate maximă de noduri. În același sens o lege a creșterii monocristalelor indică dezvoltarea preferențială a fețelor cu densitate mare de noduri, în detrimentul planelor cu densitate mai redusă.

2.2.2. **Celula elementară.** Pentru relevarea elementelor și proprietăților de simetrie ale rețelei cristaline se definește o noțiune fundamentală în cristalografie, și anume noțiunea de celulă elementară. Delimitînd în rețeaua cristalină uni-, bi- și tridimensională cel mai mic interval, poligon sau poliedru construit cu ajutorul vectorilor de bază $\vec{a}_i$, se obține intervalul, poligonul sau poliedrul generator denumit și *celula elementară*. Prin forma, dimensiunile și simetria celulei elementare se poate caracteriza în ansamblu rețeaua cristalină ideală.

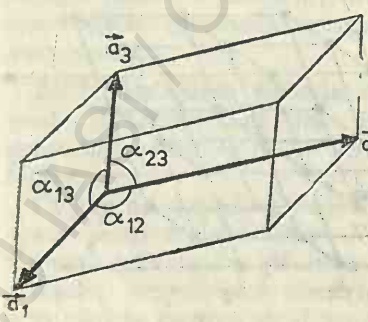


Fig. I. 6

Celula elementară poate fi caracterizată prin vectorii de bază $\vec{a}_i$ și prin unghiurile α_{ij} formate de cîte doi vectori de bază $\vec{a}_i$ și $\vec{a}_j$ (fig. I.6).

Sistemul de mărimi liniare și unghiulare $\vec{a}_i$ și α_{ij} formează parametrii rețelei, care definesc forma, dimensiunile și simetria celulei elementare.

Prin parametrii celulei elementare se poate exprima și volumul ei

$$\Omega_0 = (\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]) = (\vec{a}_3[\vec{a}_1\vec{a}_2]) = (\vec{a}_2[\vec{a}_3\vec{a}_1]) \qquad \text{(I.6)}$$

care reprezintă produsul mixt al vectorilor de bază, denumiți în alți termeni și translații elementare.

Celula elementară se caracterizează prin aceea că fiecare vîrf al său este echivalent din punctul de vedere al distribuției spațiale a nodurilor identice. Cu alte cuvinte, fiecare nod al celulei elementare este identic înconjurat, reprezentînd un centru de simetrie sau de inversiune.

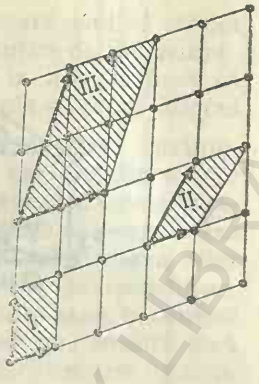


Fig. I. 7

În general, alegerea vectorilor de bază sau a translațiilor elementare, $\vec{a}_i$, într-o rețea cristalină ideală nu este univocă, putînd fi făcută arbitrar. Într-adevăr, celulele elementare I, II ilustrate în cazul rețelei cristaline bidimensionale (fig. I.7) au vectorii $\vec{a}_i$ diferiți, dar prin alegerea lor, celulele au același volum. Acest tip de celulă elementară care conține un singur nod se numește *celulă primitivă*, spre deosebire de celula elementară III, care conține mai mulți atomi (în acest caz 4 atomi) și se numește *celulă neprimitivă*. Numărul nodurilor, dintr-o celulă elementară primitivă sau neprimitivă, se poate calcula cu ajutorul relației simple

$$n = n_i + \frac{n_f}{2} + \frac{n_e}{8}, \tag{I.7}$$

unde n_i este numărul nodurilor interioare, n_f numărul nodurilor de pe fețe, iar n_e numărul nodurilor din colțuri. Alegerea celulei elementare cu unu sau cu mai multe noduri se face în funcție de simetria celulei, dat fiind faptul că celula primitivă nu are întotdeauna simetria cea mai înaltă.

De multe ori intervin probleme de trecere de la o celulă cu parametri liniari $\vec{a}_i$ la o celulă elementară cu parametri liniari $\vec{a}_j$, ceea ce se realizează cu ajutorul transformărilor

$$\vec{a}_i = \sum_j \sigma_{ij}\vec{a}'_j \quad \text{sau} \quad \vec{a}'_j = \sum_i \tau_{ij}\vec{a}_i \tag{I.8}$$

unde σ_{ij} și τ_{ij} pot primi valori pozitive, negative, întregi sau fracționare.

2.2.2.1. *Celula magnetică.* Toate considerațiile făcute relativ la celula elementară, se referă la celula chimică, privind periodicitatea nodurilor formate din atomi sau molecule de un singur sort, fără alte caracteristici fizice. Dacă însă în nodurile rețelei cristaline sînt dispuși atomi ai unui element de tranziție, caracterizați prin moment magnetic diferit de zero, atunci în funcție de orientarea reciprocă a momentelor magnetice perioada celulei chimice poate coincide cu perioada celulei magnetice sau poate fi mai mică, orientarea antiparalelă a momentelor magnetice încălcînd periodicitatea chimică. În felul acesta noțiunea de celulă elementară se generalizează, rezultînd celula elementară magnetică, sau electrică, dacă este vorba de momente dipolare electrice, cum este cazul segnetoelectricilor sau antisegnetoelectricilor.

Pentru ilustrarea conceptului de celulă magnetică să luăm cazul oxidului de mangan care este cunoscut ca un exemplu tipic de comportare antiferomagnetică. Ionii de mangan bivalenți, Mn^{2+}, plasați în spațiu, generează o rețea cubică cu fețe centrate, celula elementară chimică sau cristalografică

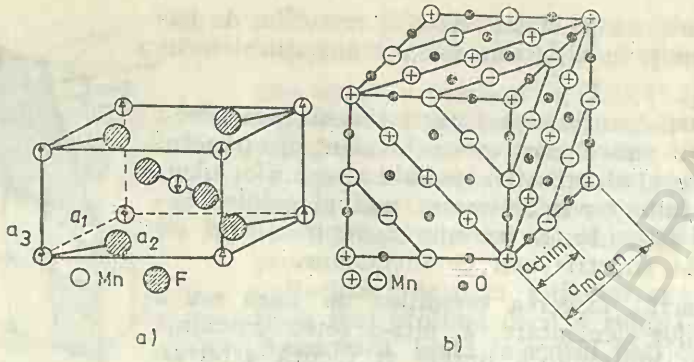


Fig. I. 8

avînd plasaţi în interstiţii ionii de oxigen, aşa cum este redat în figura I.8b. Întrucît momentele magnetice ale ionilor Mn^{2+} sînt orientate alternativ paralel (+) şi antiparalel (—), periodicitatea magnetică este alta decît cea chimică şi anume perioada celulei magnetice este dublă faţă de cea chimică sau cristalografică. În cazul structurii feromagnetice celula magnetică conservă celula chimică, la fel şi în cazul unor structuri antiferomagnetice cum este cea a fluorurii de mangan (fig. I.8a). Prin urmare, în funcţie de echivalenţa sau neechivalenţa din punct de vedere magnetic a ionilor din nodurile reţelei cristaline, celula elementară magnetică poate conserva celula cristalografică, sau îi poate depăşi perioada, raportul fiind întotdeauna un număr întreg. Prin generalizarea noţiunii de plan reticular, la o reţea magnetică, prin cuprinderea momentelor magnetice cu o anumită orientare în plane ce se repetă periodic, se ajunge la noţiunea de *subreţea magnetică*. Această subreţea joacă un rol important în teoria magnetismului şi în neutronografia magnetică, modelul fiind redat în figura I.8b.

2.2.2.2. *Celula Wigner-Seitz.* O construcţie foarte utilă în reţeaua cristalină directă o constituie aşa numita celulă Wigner-Seitz, folosită în calculul structurii de benzi energetice în corpul solid. Prin faptul că în reţeaua cristalină ideală fiecare nod este identic înconjurat, deci reprezintă un centru de inversiune, luînd drept origine un asemenea nod şi unind nodurile vecine prin vectori $\vec{a}_n$ se ajunge la reperarea lor în raport cu nodul considerat origine. Dacă se duc plane normal pe mijlocul vectorilor $\vec{a}_n$, plane care se intersectează în spaţiu, atunci cel mai mic poliedru delimitat de intersecţia acestor plane în spaţiul reţelei directe reprezintă celula *Wigner-Seitz*.

2.2.3. **Reţele Bravais.** Din definiţia celulei elementare ca funcţie de parametrii a_i şi α_{ij} rezultă că se pot obţine mai multe tipuri de reţele cristaline cu simetrii diferite. Această afirmaţie este confirmată şi prin rezultatele cercetărilor şi explorărilor mineralogice, care aparent oferă o nesfîrşită varietate de forme cristaline. Din întregul univers cristalografic se pot reţine cîteva forme, în număr strict determinat, cu ajutorul cărora se poate clasifica întreaga diversitate cristalografică. Aceste forme sînt cunoscute sub denumirea de reţele simple sau de reţele Bravais, după numele cristalografului francez, care le-a observat sistematica.

Dacă se plasează în vîrfurile celulei elementare atomi de un singur fel, şi prin simetria de translaţie se generează întreaga reţea spaţială, se obţine

ceea ce se cheamă o rețea Bravais, sau rețea simplă. Fiecare nod al rețelei Bravais este identic înconjurat, și reprezintă deci un centru de inversiune. Într-o rețea simplă, celula elementară se poate alege în așa fel încît să conțină numai un singur atom. Oricare nod al rețelei simple se poate înlocui cu alt nod printr-o translație după vectorii de bază $\vec{a}_i$, cu alte cuvinte, toate nodurile rețelei simple sînt absolut echivalente. Oricare din aceste însușiri reprezintă condiția necesară și suficientă de existență a rețelei Bravais. În funcție de valorile parametrilor liniari și unghiulari se poate arăta că se pot obține numai șapte tipuri de celule primitive, care evident sînt rețele simple, cunoscute sub denumirea de *singonii* sau *sisteme de cristalizare*. Păstrînd simetria rețelei, prin adăugarea unor atomi suplimentari în centrul celulei primitive, în centrul fețelor ei și în centrul bazelor mai rezultă încă șapte rețele simple, care formează împreună cu celulele primitive patrusprezece rețele Bravais. Se remarcă faptul că nu toate celulele corespunzătoare celor șapte singonii generează rețele cu baze, volum și fețe centrate.

Rețeaua cristalină cu cea mai înaltă simetrie, dintre rețelele Bravais, este rețeaua cubică. Ea se caracterizează printr-o singură valoare a parametrilor liniari și un număr maxim de unghiuri drepte. Păstrînd simetria celulei cubice primitive, prin centrarea volumului și a fețelor, mai rezultă încă două rețele simple din singonia cubică.

Păstrînd numărul unghiurilor drepte și modificînd unul din parametrii liniari, $a_3 \neq a_1 = a_2$, se obține o figură geometrică avînd o simetrie mai joasă decît cea cubică, prisma patratică dreaptă, corespunzătoare singoniei *tetragonale*. În această simetrie pe lîngă celula primitivă mai rezultă o rețea simplă prin centrarea volumului. Centrarea bazelor celulei primitive conduce la o altă celulă primitivă din singonia tetragonală dar cu parametrii $a_1 = a_2$ mai mici. Centrarea fețelor conduce la rețeaua simplă centrată în volum, deci nu rezultă nimic nou.

Păstrînd numărul de unghiuri drepte și deformînd inegal parametrii liniari de la baza prismei tetragonale, $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, rezultă un paralelipiped dreptunghic, cu o simetrie mai joasă decît a celulei tetragonale, așa numita singonie *rombică* sau *ortogonală*. Centrînd volumul, fețele și bazele celulei primitive rombice se mai obțin încă trei rețele simple din singonia rombică.

Restrîngînd și mai mult simetria celulei rombice prin modificarea unghiului $\alpha_{23} \neq \frac{\pi}{2}$ se obține figura geometrică cu simetria mai joasă din *singonia monoclinică*. Centrînd bazele celulei monoclinice primitive mai rezultă încă o rețea simplă, rețeaua monoclinică cu baze centrate.

Reducînd la zero numărul unghiurilor drepte din singonia monoclinică, se obține o figură geometrică avînd cea mai joasă simetrie, celula primitivă din *singonia triclinică*, caracterizată prin existența unui singur element de simetrie — centrul de simetrie — condiție necesară și suficientă pentru ca să constituie o rețea Bravais. Centrarea bazelor, fețelor sau volumului celulei primitive triclinice, nu mai generează o rețea simplă ci rețele complexe, deci nu mai rezultă rețele Bravais noi.

La cele cinci tipuri de singonii generate prin restrîngerea simetriei celulei cubice, se mai adaugă celula rezultată prin deformarea cubului simplu după direcția uneia din diagonalele spațiale obținîndu-se figura geometrică corespunzătoare *singoniei romboedrice*.

Toate feţele poliedrului sînt romburi egale. Unica reţea Bravais care se poate obţine rezultă prin plasarea atomilor identici în vîrfurile celulei romboedrice.

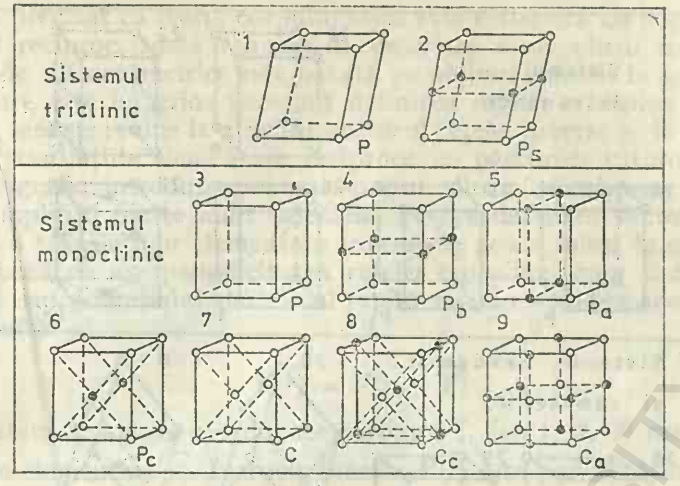
Numărul sistemelor de cristalizare va fi epuizat numai prin adăugarea unui caz deosebit şi anume reţeaua cu o simetrie foarte înaltă, corespunzătoare simetriei prismei hexagonale drepte. Reţeaua Bravais din această singonie se obţine într-un singur mod, prin dispunerea atomilor în vîrfurile prismei hexagonale drepte şi în centrul bazelor hexagonale. Celula elementară generatoare a reţelei hexagonale este un paralelipiped avînd baza un romb cu unghiul dintre două laturi $2\pi/3$ radiani.

Din enumerarea tuturor reţelelor Bravais descrise, rezultă că în total există numai patrusprezece tipuri de reţele Bravais. Importanţa reţelelor Bravais în cristalografie este foarte mare, pentru că pe baza lor se poate clasifica întreaga varietate cristalografică cunoscută în natură, în sensul că orice varietate de cristal dacă este o reţea simplă aparţine uneia din cele patrusprezece reţele Bravais, în caz contrar este o reţea complexă care prin descompunere poate fi redusă la o reţea Bravais.

Extrăgînd din cele patrusprezece reţele Bravais numai celulele primitive şi reţeaua hexagonală, rezultă prin aceasta, şapte sisteme de cristalizare sau singonii. Toate caracteristicile sistemului de reţele Bravais sînt reunite sintetic în figura I.9 după singonii şi varietăţile de centrare, cu precizarea modului de alegere a sistemului de referinţă.

Singonia / Tipul reţelei	Triclinică	Monoclinică	Rombică	Tetragonală	Trigonală	Hexagonală	Cubică
Primitivă	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	$a \neq b \neq c$ $\beta \neq 90°$ $\alpha = \gamma = 90°$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$a = b \neq c$ $\gamma = 120°$ $\alpha = \beta = 90°$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Bază centrată		$a \neq b \neq c$ $\beta \neq 90°$ $\alpha = \gamma = 90°$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				
Volum centrat			$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$			$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Feţe centrate			$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Fig. I. 9



a

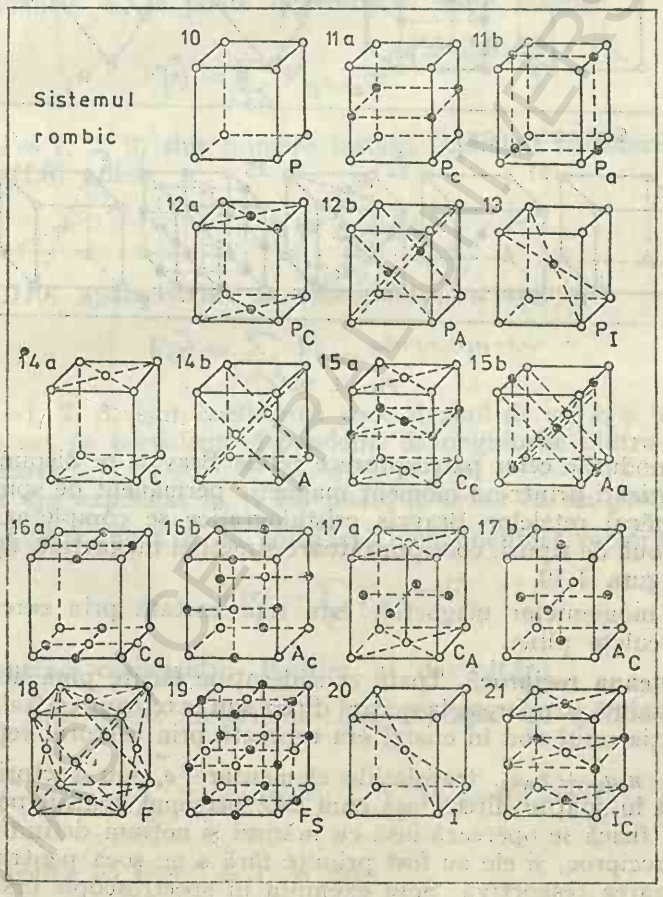


Fig. I. 10a, b

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

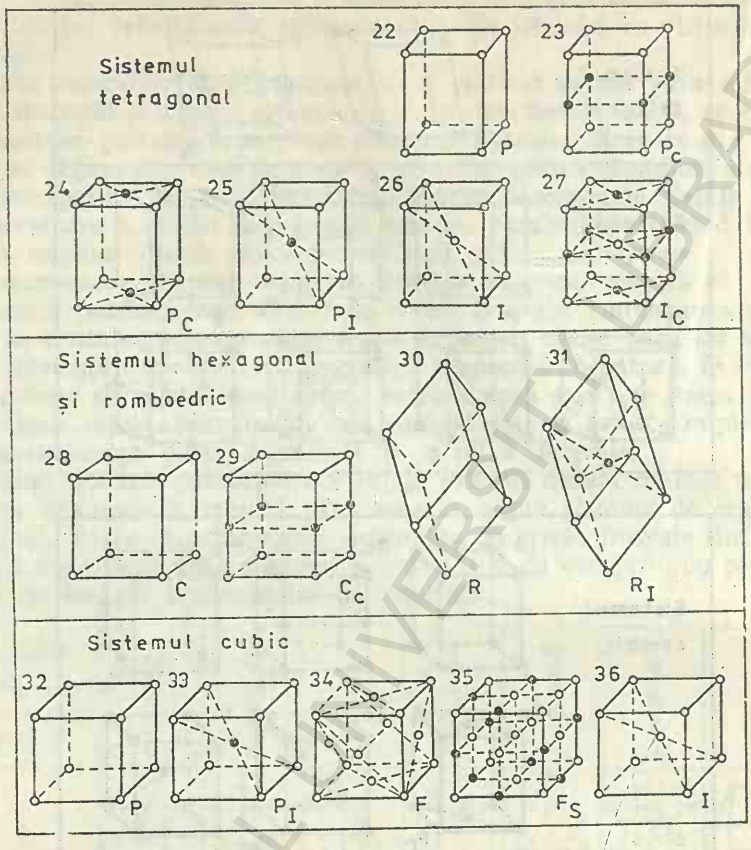


Fig. I. 10. c

Dacă în nodurile celor patrusprezece rețele Bravais se dispun atomi sau ioni caracterizați printr-un moment magnetic permanent de spin și orbital, atunci numărul rețelelor Bravais cristalografice se completează cu încă treizeci și două de tipuri, corespunzătoare simetriei magnetice, așa cum este redat în figura I.10.

Orientarea momentelor magnetice este reprezentată prin cercuțe goale și prin cercuțe pline.

2.2.4. **Rețeaua reciprocă.** Toate considerațiile făcute pînă aci relativ la rețeaua cristalină se refereau la spațiul direct sau la rețeaua cristalină directă. Astfel, poziția unui nod în cristal era reperată prin vectorul rețelei directe $\vec{a}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, translațiile elementare $\vec{a}_i$ sau vectorii de bază sînt definiți în spațiul direct, așa cum este perceput spațiul prin organele de simț. În fizică se operează însă cu mărimi și noțiuni definite în spațiul invers sau reciproc, și ele au fost primite fără a ne șoca pentru că nu s-a făcut precizarea respectivă. Spre exemplu în spectroscopie energia se exprimă în cm^{-1}, în mecanica ondulatorie se operează cu numărul de undă $k = 2\pi/\lambda$, sau cu vectorul de undă $\vec{k}$.

Este de precizat că teoria corpului solid este elaborată cu noțiuni definite în spațiul reciproc, toată tehnica de descriere a structurii corpului solid prin metode difractometrice este bazată pe noțiuni definite în spațiul invers. Prin urmare este imperios necesară definirea rețelei cristaline inverse sau reciproce, ceea ce revine la a defini vectorul rețelei inverse și în mod corespunzător translațiile elementare reciproce cu păstrarea tuturor noțiunilor de cristalografie introduse pentru spațiul direct. Noțiunea este foarte utilă și simplifică foarte mult calculele. Pentru definirea vectorului rețelei inverse și a translațiilor elementare inverse se poate folosi în general orice mărime fizică ce are periodicitatea rețelei cristaline, cum sînt densitatea de sarcină sau potențialul electric al rețelei etc. În virtutea acestei periodicități rezultă că

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \tag{I.9}$$

într-un sistem de axe de coordonate oarecare ξ_i $(i=1, 2, 3)$ orientate după translațiile elementare $\vec{a}_i$. Întrucît funcția $V(\vec{r})$ este periodică în variabilele ξ_i cu perioadele $\vec{a}_i$, se poate dezvolta în serie Fourier

$$V(\vec{r}) = \sum_{k_1 k_2 k_3} V_{k_1,k_2,k_3}\, e^{2\pi i\left(\frac{k_1\xi_1}{a_1}+\frac{k_2\xi_2}{a_2}+\frac{k_3\xi_3}{a_3}\right)} \tag{I.10}$$

unde k_i $(i = 1, 2, 3)$ sînt numere întregi. Aplicînd transformarea liniară de forma (I.8) adică

$$\xi_i = \sum_j \sigma_{ij} x_j, \tag{I.11}$$

expresia (I.10) apare scrisă în coordonate rectangulare

$$V(\vec{r}) = \sum_{b_1,b_2,b_3} V_{b_1b_2b_3}\, e^{2\pi i(b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3)} \tag{I.12}$$

unde b_i $(i=1, 2, 3)$ sînt coeficienți care depind de σ_{ij}, k_i și a_i; σ_{ij} reprezentînd un set de coeficienți dependenți de unghiurile dintre axele oblice și rectangulare.

Expresia din exponent în (I.12) poate fi scrisă ca un produs scalar al vectorilor $\vec{b}$ și $\vec{r}$, dacă $\vec{b}_i$ se consideră componentele vectorului $\vec{b}$, adică

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}}\, e^{2\pi i(\vec{b}\vec{r})}, \tag{I.13}$$

$V_{\vec{b}}$ reprezentînd coeficientul Fourier al dezvoltării.

Vectorul $\vec{b}$ se poate determina din condiția de periodicitate (I.9), adică

$$V(\vec{r}+\vec{T}) = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}}\, e^{2\pi i[\vec{b}(\vec{r}+\vec{T})]} = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}}\, e^{2\pi i(\vec{b}\vec{r})}\, e^{2\pi i(\vec{b}\vec{T})} = V(\vec{r}) \tag{I.14}$$

de unde rezultă că $e^{2\pi i(bT)} = 1$, și deci

$$(\vec{b}\vec{T}) = \sum_{i=1}^{3} m_i(\vec{b}\vec{a}_i) \tag{I.15}$$

este un număr întreg pentru toate numerele întregi m_i, numai dacă

$$(\vec{b}\vec{a}_i) = q_i, \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{I.16}$$

q_i fiind numere întregi arbitrare. Relaţia (I.16) defineşte vectorul $\vec{b}$ şi reprezintă un sistem de trei ecuaţii cu trei necunoscute. Pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii se presupune vectorul nedeterminat $\vec{b}$, descompus după trei vectori necoplanari, adică

$$\vec{b} = \alpha_1[\vec{a}_1\vec{a}_2] + \alpha_2[\vec{a}_2\vec{a}_3] + \alpha_3[\vec{a}_3\vec{a}_1], \tag{I.17}$$

α_i fiind un set de trei factori scalari nedeterminaţi. Revenind cu (I.17) în (I.16) rezultă

$$\begin{aligned}(\vec{b}\vec{a}_1) &= \alpha_2(\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]) = q_1,\\ (\vec{b}\vec{a}_2) &= \alpha_3(\vec{a}_2[\vec{a}_3\vec{a}_1]) = q_2,\\ (\vec{b}\vec{a}_3) &= \alpha_1(\vec{a}_3[\vec{a}_1\vec{a}_2]) = q_3,\end{aligned} \tag{I.18}$$

de unde

$$\alpha_1 = \frac{q_3}{\Omega_0}; \quad \alpha_2 = \frac{q_1}{\Omega_0}; \quad \alpha_3 = \frac{q_2}{\Omega_0}. \tag{I.19}$$

Înlocuind (I.19) în (I.17) rezultă expresia analitică a vectorului reţelei inverse

$$\vec{b} = q_1\vec{b}_1 + q_2\vec{b}_2 + q_3\vec{b}_3 = \vec{b}_q, \tag{I.20}$$

unde

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi[\vec{a}_2\vec{a}_3]}{\Omega_0}; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{\Omega_0}; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi[\vec{a}_1\vec{a}_2]}{\Omega_0} \tag{I.21}$$

reprezintă translaţiile elementare pentru reţeaua inversă.

Factorul 2π din expresiile vectorilor de bază ai reţelei inverse n-a rezultat din calcul, el a fost introdus ulterior, pentru că în procesele de interacţiune a undelor cu reţeaua periodică apare frecvent problema scrierii legii conservării vectorului de undă în expresia căreia apare un termen suplimentar dat de produsul 2π cu vectorul reţelei inverse în definiţia lui cristalografică. Corelat cu acesta este foarte comod ca în definiţia vectorului reţelei inverse să se includă factorul 2π. În plus, trecerea de la însumarea după vectorul de undă la integrala corespunzătoare se face conform regulei

$$\sum_{\vec{k}} \to \frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int d^3k \ldots . \tag{I.22}$$

Acum se verifică uşor că produsul

$$\vec{b}\vec{T} = \vec{b}_q\vec{T} = n_1q_1 + n_2q_2 + n_3q_3 = \text{întreg}, \tag{I.23}$$

şi

$$\vec{a}_i\vec{b}_j = \delta_{ij} = \begin{cases}0, & i \neq j\\ 1, & i = j.\end{cases}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rețeaua infinită construită cu vectorii de bază, $\vec{b}_i$, ai rețelei inverse, se numește *rețea inversă*, spațiul rețelei inverse având dimensiunile (L^{-3}). Paralelipipedul construit cu vectorii $\vec{b}_i$ se numește celulă elementară a rețelei inverse și are volumul dat de produsul mixt

$$(\vec{b}_1[\vec{b}_2\vec{b}_3]) = \frac{1}{\Omega_0} \tag{I.24}$$

2.2.4.1. *Indicii Miller.* Corelat cu noțiunea de spațiu invers se definește și setul de indici Miller (hkl), care determină familiile planelor reticulare paralele între ele, care participă la reflexia radiației X, a fasciculului de neutroni termici sau de electroni în metodele difractometrice de investigare a structurii corpului solid. În general, planele reticulare se pot indica prin distanțele de la originea reperului, pînă la punctele în care planul intersectează axele de coordonate. Fie x, y, z coordonatele unui punct din spațiul rețelei măsurate în unități ai parametrilor reticulari a_i ai rețelei Bravais. Coordonatele nodurilor rețelei Bravais sînt exprimate în acest caz prin numere întregi.

Ecuația generală a unui plan este

$$hx + ky + lz = m, \tag{I.25}$$

h, k, l și m fiind numere întregi. Dacă planul intersectează axele de coordonate în punctele s_1, s_2 și s_3 exprimate în unități ai parametrilor reticulari a_i, atunci sensul coeficienților rezultă imediat, punînd $y = z = 0$, obținîndu-se $x = m/h = s_1$. În mod analog se obțin $y = m/k = s_2$ și $z = m/l = s_3$. Se poate arăta că inversul tăieturilor determinate de plan pe axele de coordonate constituie un raport rațional, adică

$$x : y : z = m/h : m/k : m/l = s_1 : s_2 : s_3$$

sau

$$h/m : k/m : l/m = 1/s_1 : 1/s_2 : 1/s_3$$

Exprimînd acest raport prin simplificare cu cel mai mare divizor comun, ca fiind raportul a trei numere întregi, cele mai mici posibile, rezultă egalitatea

$$h : k : l = 1/s_1 : 1/s_2 : 1/s_3 \tag{I.26}$$

care definește setul indicilor Miller (hkl) notați în paranteză rotundă.

Indicii Miller determină o familie de plane paralele între ele și nu un singur plan. Dar toate aceste plane sînt echivalente între ele din punctul de vedere al contribuției ce o dau la reflexiile de pe roentgenograme.

2.2.4.2. *Distanța interplanară.* Planele din familia determinată de setul de indici Miller (hkl) fiind paralele, între ele există o anumită distanță determinată de simetria rețelei cristaline, d_{hkl}.

Considerînd unul dintre aceste plane, se poate demonstra că vectorul rețelei inverse este perpendicular pe plan, acesta fiind situat în spațiul invers, dacă este îndeplinită condiția $q_1 : q_2 : q_3 = h : k : l$.

Fie planul (hkl) situat ca în figura I.11.

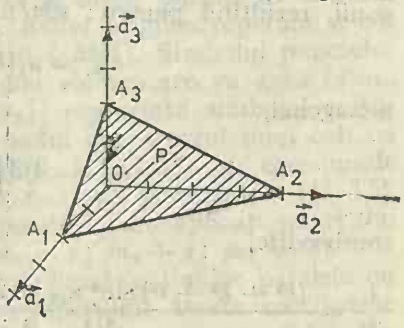


Fig. I. 11

Se observă că vectorii $\vec{a}_1/h$, $\vec{a}_2/k$, $\vec{a}_3/l$ au extremitățile situate în planul (hkl), iar vectorii $(\vec{a}_1/h - \vec{a}_2/k)$ și $(\vec{a}_1/h - \vec{a}_3/l)$ sînt situați în acest plan. Dacă se definește vectorul $\vec{b}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ paralel cu vectorul rețelei inverse $\vec{b}_q = q_1\vec{b}_1 + q_2\vec{b}_2 + q_3\vec{b}_3$ atunci produsele scalare

$$\vec{b}_{hkl}\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k}\right) = 0 \text{ și } \vec{b}_{hkl}\left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_3}{l}\right) = 0 \tag{I.27}$$

Prin urmare, vectorul $\vec{b}_{hkl}$ este perpendicular pe planul (hkl). Din condiția de paralelism a celor doi vectori rezultă $q_1 : q_2 : q_3 = h : k : l$, ceea ce era de demonstrat. În baza celor de mai sus, considerînd vectorul unitar $\vec{n} = \vec{b}_{hkl}/b_{hkl}$ normal la planele (hkl), se arată că distanța interplanară, d_{hkl}, dintre două plane vecine ale familiei, este b^{-1}. Într-adevăr, proiectînd vectorul $\dfrac{\vec{a}_1}{h}$ pe direcția lui $\vec{n}$, rezultă

$$d_{hkl} = \left(\frac{\vec{a}_1}{h}\vec{n}\right) = \frac{1}{h} \cdot \frac{1}{b_{hkl}}\, a_1(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) = b_{hkl}^{-1}. \tag{I.28}$$

Aplicînd relația (I.28) pentru celulele primitive corespunzătoare celor șapte sisteme de cristalizare, rezultă expresiile analitice pentru distanțele interplanare corespunzătoare.

În cazul singoniei cubice

$$\vec{b}_{hkl} = h\frac{[\vec{a}_2\vec{a}_3]}{(\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3])} + k\frac{[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{(\vec{a}_2[\vec{a}_3\vec{a}_1])} + l\frac{[\vec{a}_1\vec{a}_2]}{(\vec{a}_3[\vec{a}_1\vec{a}_2])},$$

$$b_{hkl}^2 = \frac{1}{a_1^2}h^2 + \frac{1}{a_2^2}k^2 + \frac{1}{a_3^2}l^2 = \frac{1}{a_1^2}(h^2 + k^2 + l^2),$$

de unde

$$b_{hkl} = \frac{1}{a_1}[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2} \quad \text{și} \quad b_{hkl}^{-1} = a_1[h^2 + k^2 + l^2]^{-\frac{1}{2}} = d_{hkl}. \tag{I.29}$$

În acest mod se pot calcula distanțele interplanare și pentru celelalte singonii, rezultînd pentru: sistemul tetragonal

$$d_{hkl} = a_1[h^2 + k^2 + l^2(a_1^2/a_3^2)]^{-1/2}; \tag{I.30}$$

hexagonal,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4/3\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a_1^2}\right) + \frac{l^2}{a_3^2}; \tag{I.31}$$

romboedric,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha_{23} + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha_{23} - \cos\alpha_{23})}{a_1^2(1 - 3\cos^2\alpha_{23} + 2\cos^3\alpha_{23})}; \tag{I.32}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ortorombic,

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}; \qquad \text{(I.33)}$$

monoclinic,

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\sin^2 \alpha_{13}} \left(\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2 \sin^2 \alpha_{13}}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} - \frac{2hl \cos \alpha_{13}}{a_1 a_2} \right);$$

și triclinic

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{13} \\ \cos \alpha_{12} & 1 & \cos \alpha_{23} \\ \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{23} & 1 \end{vmatrix}} \left[\frac{h}{a_1} \begin{vmatrix} ha_1^{-1} & \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{13} \\ ka_2^{-1} & 1 & \cos \alpha_{23} \\ la_3^{-1} & \cos \alpha_{23} & 1 \end{vmatrix} + \right.$$

$$\left. + \frac{k}{a_2} \begin{vmatrix} 1 & ha_1^{-1} & \cos \alpha_{13} \\ \cos \alpha_{12} & ka_2^{-1} & \cos \alpha_{23} \\ \cos \alpha_{13} & la_3^{-1} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{a_3} \begin{vmatrix} 1 & \cos \alpha_{12} & ha_1^{-1} \\ \cos \alpha_{12} & 1 & ka_2^{-1} \\ \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{23} & la_3^{-1} \end{vmatrix} \right]. \qquad \text{(I.35)}$$

Se vede că expresia distanței interplanare are o formă cu atît mai complicată cu cît simetria celulei elementare este mai scăzută. Determinarea distanței interplanare servește la descifrarea structurii corpului solid cu ajutorul metodelor difractometrice.

2.2.5. **Simetria cristalelor.** După cum rezultă din problemele expuse pînă aci, simetria este o proprietate intrinsecă generală a cristalelor. Cristalele posedă o simetrie internă, care se referă la aranjarea regulată a nodurilor și o alta externă, denumită *simetrie geometrică* sau *singonie*, care este o consecință a celei interne, apărînd în urma proceselor ce determină cristalizarea. Se poate afirma că esența cristalizării o constituie periodicitatea aranjării atomilor și nu regularitatea formei sale exterioare. În funcție de însușirile individuale ale atomilor sau moleculelor care formează nodurile rețelei cristaline se vorbește despre simetria cristalină sau despre simetria magnetică sau electrică, așa după cum s-a putut vedea și la descrierea celulei elementare.

2.2.5.1. *Simbolul nodurilor, direcțiilor și planelor.* Față de sistemul de axe de coordonate ales pentru celula elementară a rețelelor Bravais, coordonatele nodurilor se vor indica numeric prin lungimea corespunzătoare pe fiecare axă, avînd vectorii de bază $\vec{a}_i$ drept unități de măsură, numerele fiind așezate în paranteze duble. Astfel originea reperului se notează prin [[000]], iar celelalte puncte prin [[*hkl*]]. Simbolul punctelor situate în interiorul sau în exteriorul celulei elementare va avea forma $[[m_1 + r,\ m_2 + s,\ m_3 + t]]$, unde $[[m_1 m_2 m_3]]$ reprezintă simbolul colțurilor, iar r, s și t fracții raționale. Astfel nodul din centrul unui cub cu volum centrat este notat prin simbolul [[1/2 1/2 1/2]] și corespunde cu notația $[[m_1 m_2 m_3]]$ pentru [[000]], iar r, s și t pentru 1/2, 1/2, 1/2. De fapt, r, s și t pot fi considerați ca operatori care aplicați punctului $[[m_1 m_2 m_3]]$ îl translatează în poziția $[[m_1 + r;\ m_2 + s;\ m_3 + t]]$.

Simbolul unei direcții se obține din coordonatele liniilor paralele cu direcțiile căutate și care trec prin originea reperului. Aceste coordonate formează indicii direcțiilor și se notează în paranteze drepte [*hkl*]. In-

dicii negativi se notează superior cu bară $[\bar{h}\bar{k}\bar{l}]$. Direcţiile rezultate din simetrie sînt denumite *direcţiile formei*. Un set din aceste direcţii este reprezentat prin indicii uneia dintre direcţiile echivalente în paranteze unghiulare $<hkl>$. Spre exemplu, pentru diagonalele cubului [111]; $[1\bar{1}1]$; $[11\bar{1}]$; $[\bar{1}11]$, direcţiile formei se notează <111>, diagonalele fiind echivalente faţă de simetria cubului.

Planele reticulare, după cum s-a arătat în 2.2.4.1, se notează cu paranteze rotunde cu ajutorul indicilor Miller (*hkl*), care definesc o familie de plane paralele între ele şi nu un singur plan. Planele (*nh nk nl*) sînt paralele cu planele (*hkl*) şi au între ele distanţa n^{-1}. Astfel setul de plane (222) vor fi de două ori mai apropiate între ele decît planele (111) cu care, evident, sînt paralele.

Distanţa dintre plane este cu atît mai mică cu cît indicii Miller sînt mai mari.

În mod analog direcţiilor de formă se definesc *planele de formă*, care reprezintă setul de plane echivalente relativ la proprietăţile de simetrie ale cristalului. Planele de formă se notează în acolade {*hkl*}, spre exemplu feţele cubului (100), (010), $(\bar{1}00)$, (001) $(00\bar{1})$ reprezintă planele de formă de tipul {100}.

În cristale există o serie de feţe care se întretaie după muchii paralele între ele. Aceste feţe formează *o zonă*, numindu-se *feţe cozonale* sau *tautozonale*. Se pot defini ca plane de zonă planele care sînt paralele cu o dreaptă dată, denumită *axă de zonă*. În acest caz, planele sînt indicate specificîndu-se indicii axei de zonă. O lege empirică, legea indicilor raţionali, precizează faptul că feţele cristalelor sînt întotdeauna marcate prin numere mici şi întregi care rar depăşesc valorile 3; 4. Astfel ele vor avea indicii (100); (111) şi nu (729). Planele cu indici mici au o densitate mare de noduri, iar planele cu indici mari o densitate mai mică.

2.2.5.2. *Elemente de simetrie.* Aşa după cum s-a putut vedea din cele de mai sus, simetria constituie o proprietate generală a cristalelor, ba chiar mai mult, o lege în natură.

Relativ la varietatea cristalelor, există patru transformări sau operaţii de simetrie care le definesc: rotaţiile, reflexiile (oglindirile), inversiunile şi combinaţiile de rotaţii cu inversiune. În funcţie de operaţiile de simetrie se pot defini şi elementele de simetrie care le determină. Astfel, *axa de simetrie* este o dreaptă în jurul căreia printr-o rotaţie cu un unghi determinat, un poliedru se suprapune peste el însuşi. Dacă pentru suprapunerea poliedrului peste el însuşi este nevoie de o rotaţie cu un unghi $2\pi/n$ radiani, axa de rotaţie este de ordinul n. Se poate demonstra că pentru cristale pot exista numai axe de rotaţie de ordinul 1, 2, 3, 4 şi 6, fiecare gen de axă purtînd un simbol şi o denumire. În cadrul simetriei cristaline axul de ordinul 5 este interzis, pentru că ar însemna că în reţea să existe un plan reticular umplut cu noduri în mod compact, care să reprezinte un pentagon regulat. Un asemenea caz este exclus, pentru că se pot umple compact numai poligoane regulate, cum sînt: triunghiul echilateral; patratul şi hexagonul. Într-adevăr, fie un punct în plan, în care converg două laturi ale poligoanelor ce umplu acest plan fără goluri. În acest caz unghiul (unghiul dintre două laturi vecine) trebuie să fie egal cu $\frac{2\pi}{p}$, unde p este un număr întreg. Pe de altă parte,

unghiul unui poligon regulat cu n laturi este egal cu $\frac{(n-2)\pi}{n}$, ceea ce conduce la egalitatea evidentă

$$\frac{(n-2)\pi}{n} = \frac{2\pi}{p}, \tag{I.36}$$

din care se vede că mărimea $\frac{2n}{n-2}$ trebuie să fie un număr întreg ca şi p. Acest caz este verificat numai dacă $n = 3, 4, 6$. Ceea ce confirmă că în cristale nu sînt posibile toate tipurile de simetrie, ci numai un număr redus de tipuri de simetrie ale reţelelor Bravais (şapte sisteme de cristalizare şi patrusprezece tipuri de reţele Bravais). Notînd prin A axa de rotaţie, pentru un cub se observă că are trei axe de ordinul patru, patru axe de ordinul trei şi şase axe de ordinul doi, cuprinse în formula $3A^4\ 4A^3\ 6A^2$.

Axa de inversiune reprezintă direcţia în jurul căreia printr-o rotaţie cu un unghi determinat de ordinul axei şi printr-o inversiune faţă de centrul poliedrului, acesta se suprapune peste el însuşi. Axa de inversiune se notează cu A_i sau cu $\bar{1}$, $\bar{2}\ (\equiv m)$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ şi constituie o combinaţie de transformare rotaţie — inversiune. Centrul de inversiune notat prin C sau 1 fiind o componentă a axului de inversiune, poate să nu apară ca un element distinct.

Planul de simetrie este planul care imparte un poliedru în două părţi egale, astfel ca una dintre cele două jumătăţi să constituie imaginea celeilalte în planul de simetrie. Planele de simetrie pot fi verticale, dacă trec printr-o axă de simetrie verticală, notate prin P; orizontale, dacă sînt perpendiculare pe un ax de simetrie vertical, notat prin Π şi diagonale.

2.2.5.3. *Clase de simetrie.* Totalitatea elementelor de simetrie ale unui cristal constituie *formula de simetrie*, care determină totodată o *clasă de simetrie* sau o *clasă cristalografică*. Formula de simetrie a unei clase constă în enumerarea tuturor elementelor de simetrie pe care le posedă poliedrul, ca de exemplu, formula dată pentru simetria axială a cubului $(3A^4\ 4A^3\ 3A^2)$.

În scopul determinării claselor de simetrie se consideră o direcţie unică în cristal, la care se adaugă succesiv un centru C, un plan Π, un plan P, o axă de ordin par perpendiculară, simultan plane perpendiculare şi paralele, apoi se iau în consideraţie combinaţii de mai multe axe de simetrie simple şi de ordin superior. În modul acesta se obţin grupe de clase de simetrie, denumite primitive (sau ciclice fără A^2), planaxiale, primitive de inversiune, planare de inversiune.

Modul de deducere a claselor de simetrie poate fi diferit, în funcţie de ordinea luării în considerare a elementelor de simetrie şi de gruparea lor. În pofida acestui fapt, numărul claselor de simetrie este 32 şi ele se distribuie după singonii, aşa cum este redat în tabela I.1.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabela I.1.

Sistemul cristalografic (Signonia)	Primitive An	Centrate $AnC(\pi)$	Planare $AnnP$	Axiale $AnnA^2$	Planaxale $AnnA^2\,\pi\,nPC$	Primitive de inversiune A_i^n	Planare de inversiune (giroidale) $A_i^n\,nA^2nP'$
0	1	2	3	4	5	6	7
Triclinic	1 A^1 (C_1)	2 $A^1C = C$ $(C_i = S_2)$					
Monoclinic	$[A^2]$ vezi 4	$[A^2C\pi]$ vezi 5	3 $A^1P = P$ (C_1)	4 $A^1A^2 = A^2$ (C_2)	5 $A^1A^2PC = A^2PC$ (C_{2h})		
Rombic			6 A^22P (C_{2v})	7 $A^22A^2 = 3A^2$ $(D_2 = V)$	8 $A^22A^2\pi 2PC = 3A^23PC$ $(D_{2h} = V_h)$		
Trigonal	9 A^3 (C_3)	10 A^3C $(C_{3i} = S_6)$	11 A^33P (C_{3v})	12 A^33A^2 (D_3)	13 A^33A^23PC (D_{3d})		
Tetragonal	14 A^4 (C_4)	15 $A^4\pi C$ (C_{4h})	16 A^44P (C_{4v})	17 A^44A^2 (D_4)	18 $A^44A^2\pi 4PC = A^44A^25PC$ (D_{2h})	19 $A_i^4 = A_4^2$ (S_4)	20 $A_i^4\,2A^22P' =$ $= A_4^2\,2A^22P'$ $(D_{2d} = V_d)$
Hexagonal	21 A^6 (C_6)	22 $A^6\pi C$ (C_{6h})	23 A^66P (C_{6v})	24 A^66A^2 (D_6)	25 $A^66A^2\pi PC = A^66A^27PC$ (D_{5h})	26 $A = 3A_i^6P$ (C_{3h})	27 $A_i^6\,3A3\frac{2}{3}P' =$ $= A^33A^24P$ (D_{3h})
Cubic	28 $4A^33A^2$ (T)	29 $4A^33A^23\pi C$ (T_h)	30 $4A^33A^26P =$ $= 4A^33A_i^46P$ (T_d)	31 $3A^44A^36A^2$ (O)	32 $3A^44A^36A^23\pi 6PC =$ $= 3A^44A^36A^29PC$ (O_h)		

Simetria unei clase cristalografice mai poate fi redată şi prin simboluri:
— clasele ciclice se notează cu C_n, n fiind ordinul axei de simetrie;
— clasele ciclice combinate cu plane de simetrie perpendiculare pe axele principale se notează cu C_{nh} (h înseamnă plan orizontal) şi cu C_{nv} (v înseamnă plan vertical).
— clasele diedre, notate cu simbolul D_n, spre exemplu $D_3 = A^3 3A^2$;
— clasele diedre combinate cu un plan perpendicular pe axa principală se notează cu D_{nh};
— clasele cu giroide, notate prin simbolul S_n, giroida fiind o axă de simetrie complexă.
— clasele cu giroide ce au axele binare (A^2) perpendiculare şi apar plane bisectoare (diagonale) se notează prin D_{nd}.
— clasele cu axele tetraedrului şi octaedrului sînt notate prin T şi O.

Ansamblul tuturor elementelor de simetrie ale reţelei cristaline reale, plus translaţiile proprii, poartă denumirea de *grup spaţial*. În total există 230 de grupuri spaţiale diferite, distribuite pe singonii. Grupurile spaţiale F (Feodorov), descriu microsimetria cristalului, în timp ce grupurile punctuale în număr de 32 descriu macrosimetria lui.

În general planele de reflexie se notează prin m. Pentru axele de simetrie în notaţia internaţională se folosesc simbolurile: axa de simetrie X, axa şi planul de reflexie perpendicular pe ea X/m; axa perpendiculară pe o axă de ordinul doi $X2$; axa şi un plan de reflexie paralel Xm; axa de inversiune perpendiculară pe axa de ordinul doi $\bar{X}/2$; axa de inversiune paralelă cu planul de reflexie $\bar{X}m$; axa de inversiune şi plane de reflexie perpendiculare şi paralele $\bar{X}/m$, $\bar{X}m$.

Folosind notaţia internaţională prescurtată şi completă, cît şi notaţia Schoenflies, s-au redat sintetic toate grupurile în tabela I.2. În notaţia internaţională utilizată pentru prescurtarea unui grup punctual de exemplu: $2mm$, primul indice se referă la rotaţii, indicînd ordinul axei de rotaţie: al doilea indice se referă la operaţia de reflexie într-un plan perpendicular pe axă, precum şi la alte plane de reflexie legate de notaţia dată; iar ultimul indice se referă la alte plane de reflexie, legate între ele prin condiţia de simetrie, dar care nu sînt conţinute printre primele plane de reflexie. Cele 30 de grupuri spaţiale F (Feodorov) sînt distribuite în raport cu cele şapte singonii după cum urmează:

singonia	triclinică	— 2	grupuri;
,,	monoclinică	— 13	,,
,,	rombică	— 59	,,
,,	romboedrică	— 7	,,
,,	tetragonală	— 68	,,
,,	hexagonală	— 45	,,
,,	cubică	— 36	,,

2.2.6. **Simetria magnetică.** În cazul cînd nodurile reţelei cristaline sînt afectate de un moment magnetic permanent nenul, pe baza interacţiunilor de schimb şi anizotropie apare ordinea magnetică şi deci simetria magnetică a cristalului, aşa cum s-a putut vedea la celula elementară magnetică.

Prin difracţie de neutroni au fost relevate mai multe tipuri de structuri magnetice, grupate în structuri coliniare (structura feromagnetică, antiferomagnetică; ferimagnetică), necoliniare (triunghiulară, slab feromagnetică; structura sub formă de umbreluţă; poligonală, poliaxială),

Tabela 2.I.

Singonia	Notația internațională		Notația Schoenflies
	prescurtată	completă	
Cubică	23	23	T
	$m3$	$\frac{2}{3}3$	T_h
	432	432	O
	$43m$	$43m$	T_d
	$m3m$	$\frac{4}{m}3\frac{2}{m}$	O_h
Hexagonală	6	6	C_6
	$\bar{6}$	6	C_{3h}
	6/3	$\frac{6}{3}$	C_{6h}
	622	622	D_6
	$6m2$	$6m2$	C_{6v}
	$6/m\ mm$	$\frac{6}{m}\frac{6}{m}\frac{6}{m}$	D_{3h}
			D_{6h}
Trigonală	3	3	C_3
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$
	32	32	D_3
	$3m$	$3m$	C_{3v}
	$3m$	$3\frac{2}{m}$	D_{3d}
Tetragonală	4	4	C_4
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
	$4/m$	$\frac{4}{m}$	C_{4h}
	422	422	D_4
	$4mm$	$4mm$	C_{4v}
	$42m$	$42m$	$D_{2d}(V_d)$
	$4/m\ mm$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	D_{4h}
Rombică	222	222	$D_2(V)$
	$mm2$	$mm2$	C_{2v}
	mmm	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$D_{2h}(V_h)$
Monoclinică	2	2	C_2
	m	m	$C_s(C_{1h})$
	$2/m$	$\frac{2}{m}$	C_{2h}
Triclinică	1	1	C_1
	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_i(S_2)$

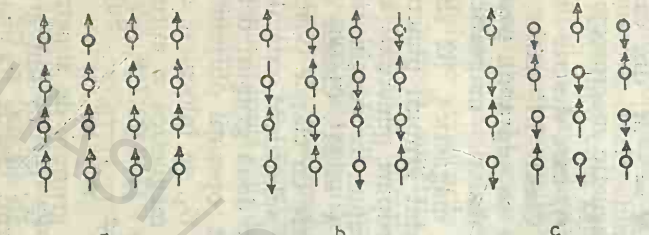
structurile magnetice spirale (spirala simplă; spirala feromagnetică; spirala complicată; unda de spin statică longitudinală) și structura de ordonare magnetică în sistemul electronilor de conducție. Modelul structurilor magnetice este redat în figurile I.12.

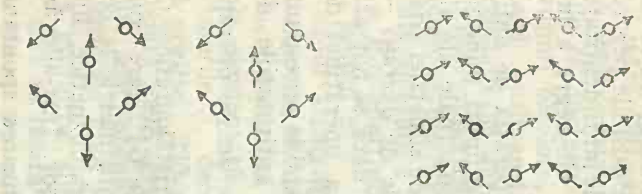
O sistematizare a structurilor magnetice se poate face numai cu ajutorul simetriei magnetice.

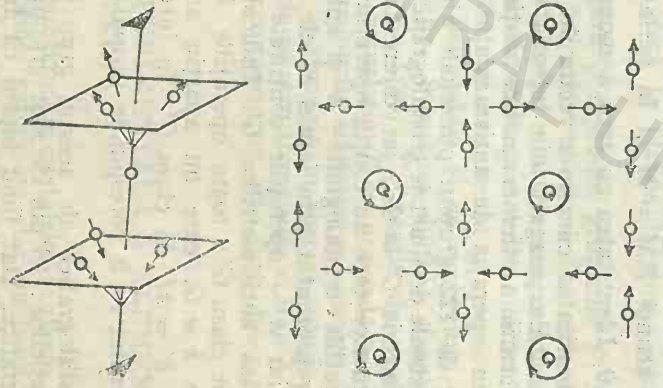
BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

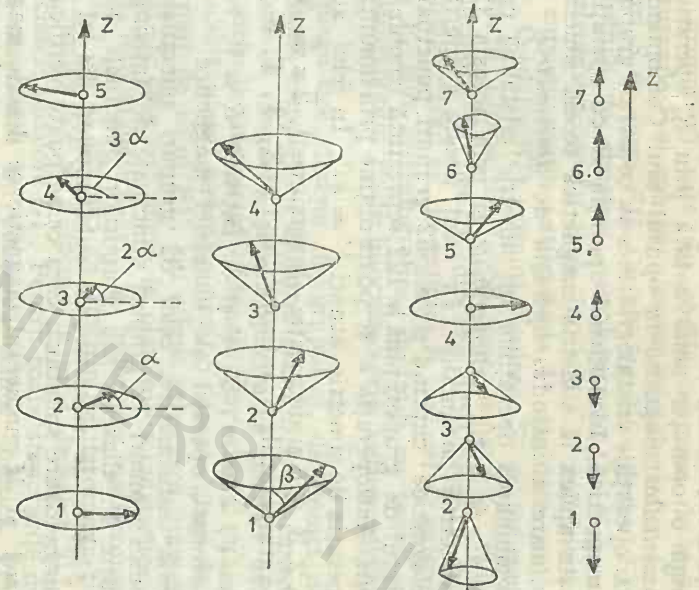
Modelul structurilor magnetice coliniare.

Modelul structurilor magnetice necoliniare.









Modelul structurilor magnetice de tip umbreluță și poligonale

Modelul structurilor magnetice heliocoidale.

Fig. I.12

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru simetria magnetică la operațiile de simetrie cristalografice se mai adaugă o operație nouă notată prin R, operație ce schimbă orientarea momentului magnetic în opusul său. Combinînd noua operație de simetrie cu operațiile cristalografice s-au construit grupurile posibile pentru simetria magnetică. Identificînd operația R cu operația de antiidentitate $1'$, se poate aplica la simetria magnetică teoria simetriei alb-negru a lui Șubnikov, care a introdus operația de *antisimetrie*.

Prin combinarea operațiilor de simetrie cristalină cu operația de antiidentitate $1'$, se obțin *antioperațiile* și prin aceasta 122 grupuri punctuale ale simetriei magnetice. În felul acesta grupurile punctuale ale simetriei magnetice cuprind și cele 32 grupuri punctuale ale simetriei cristaline; restul de grupuri pînă la 122 reprezintă combinațiile de *operații — antioperații*. Antioperația k' se poate obține prin înmulțire, dacă se notează prin k operația de simetrie, atunci $k' = k1'$. În felul acesta operațiilor de rotație 1, 2, 3, 4, 6 și de rotație—inversiune $\bar{1}$, $\bar{2} \equiv m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ le corespund izomorf antioperațiile: antirotațiile $1'$, $2'$, $3'$, $4'$, $6'$ și antirotațiile de inversiune $\bar{1}'$, $\bar{2}' \equiv m'$, $\bar{3}'$, $\bar{4}'$ și $\bar{6}'$. Întrucît $R \equiv 1'$, toate aceste operații se pot denumi operații ale simetriei magnetice.

În teoria antisimetriei celor 32 grupuri punctuale cristalografice, G, le corespund izomorf 32 grupuri punctuale de antisimetrie $G1'$, care conțin operația $1'$. Claselor sau grupurilor punctuale de antisimetrie le corespund clasele de simetrie ale substanțelor dia- și paramagnetice, lipsite de magnetizare spontană, ceea ce se poate verifica ușor. Într-adevăr, dacă $R \equiv 1'$ și $\vec{M}$ momentul magnetic ce descrie magnetizarea spontană a cristalului, atunci $R\vec{M} = \vec{M}$ și în același timp $R\vec{M} = -\vec{M}$, din care rezultă $\vec{M} \equiv 0$. Identitatea cu zero a momentului magnetic macroscopic, nu implică identitatea cu zero a vectorului spațial $\vec{m}(\vec{r})$, care descrie distribuția momentului magnetic în rețeaua cristalină. Clasa $G1'$ mai cuprinde și structurile antiferomagnetice staționare, care se suprapun peste ele însele prin operația de antitranslație sau de translație magnetică.

Din totalul de 122 grupuri punctuale ale simetriei magnetice 32 sînt grupurile punctuale de simetrie cristalografică G și 32 sînt grupuri punctuale de antisimetrie $G' = G1'$, iar diferența de 58 grupuri punctuale ale simetriei magnetice care nu conțin operația $1'$ sînt grupuri ce conțin alături de operațiile cristalografice k și antioperațiile $k' = k1'$. Clasele G' sînt ușor de reprezentat prin faptul că ele sînt izomorfe cu clasele cristalografice G, iar k — operațiile conținute constituie subgrupul cristalografic G_1, clasa antisimetriilor G'. Indicarea acestor două grupuri definește complet clasa G': toate operațiile $k \in G_1$ sînt operații obișnuite, iar operațiile $k \in G$, care nu aparțin subgrupului G_1, se înlocuiesc cu antioperațiile $k' = k1'$ în clasa G'. În interpretarea magnetică a antisimetriei vectorului $\vec{m}$ îi corespunde grupul de simetrie $\frac{\infty}{m}$, $\frac{2'}{m}$, $\frac{2'}{m'}$. Subgrupurile cristalografice ale acestui grup reprezintă grupuri de simetrie ale feromagneticilor: 18 din ele sînt grupuri de tipul G', iar 13 sînt grupuri cristalografice. Dat fiind faptul că în unele cazuri clasele feromagnetice pot descrie și structurile antiferomagnetice, toate cele 122 clase Șubnikov ($Ș$) reprezintă clasele de simetrie ale antiferomagneticilor. Grupurile de antisimetrie, $Ș$, se corelează cu grupurile punctuale F, în același

mod în care grupurile punctuale $Ş$ se corelează cu grupurile punctuale cristalografice: 230 grupuri $Ş$ care nu conţin operaţia de antisimetrie, formal coincid cu grupurile F şi aparţin claselor cristalografice G. În clasa $G1'$ intră 230 grupuri $Ş$ de tipul $F1'$. Cu alte cuvinte, grupul $F1'$ conţine pe lîngă toate operaţiile de simetrie cristalografice $f \in F$ şi antioperaţiile $f1'$ inclusiv antitranslaţiile. În clasa incoloră $G1'$ mai intră încă 517 grupuri bicolore, $Ş$, care nu conţin antioperaţia $1'$, dar care conţin operaţia de antitranslaţie. Celelalte 674 grupuri bicolore, $Ş$, ce nu conţin antitranslaţii şi antioperaţii $1'$ aparţin la 58 clase bicolore G'. Analog grupurilor punctuale bicolore $Ş$, fiecare din cele 1191 grupuri spaţiale bicolore se defineşte univoc cînd se dă grupul F izomorf şi subgrupul F_1: toate operaţiile $f \in F_1$ sînt cristalografice, în timp ce toate operaţiile $f \in F$ neaparţinînd subgrupului F_1, se înlocuiesc prin antioperaţiile $f' = f1'$ în grupul $Ş$.

Tipul structurii magnetice descris de grupul $Ş$, din punct de vedere al simetriei se determină complet cu ajutorul clasei $Ş$, care caracterizează simetria poziţiei atomului magnetic şi multiplicitatea poziţiei date în celula elementară. Structurile magnetic ordonate pot exista numai pentru grupurile $Ş$, care admit clase feromagnetice $Ş$ drept grup de simetrie al poziţiei. 230 grupuri de tipul $F1'$, nu admit structură magnetică staţionară. 275 grupuri $Ş$ care se referă la clasele feromagnetice, pot admite atît ordonarea feromagnetică, cît şi ordonarea antiferomagnetică. Restul de 1146 grupuri $Ş$ sînt grupuri de simetrie antiferomagnetică. Dintre grupurile antiferomagnetice se desprind în mod deosebit 517 grupuri $Ş$, care se referă la clasele incolore $G1'$. Pentru toate structurile magnetice de acest tip celula magnetică nu conservă celula chimică. Pentru 674 grupuri bicolore, $Ş$, care se referă la clasele bicolore, celula magnetică conservă celula chimică.

Aşa după cum grupurile spaţiale $Ş$ reproduc grupurile F, iar prin antioperaţiile introduse depăşesc cu mult numărul lor, este consecvent ca şi numărul reţelelor Bravais cuprinzînd simetria magnetică să depăşească numărul de 14, care se referă la simetria cristalină, numărul lor fiind 36.

După cum rezultă din cele de mai sus, teoria grupurilor Şubnikov nu cuprinde structurile magnetice helicoidale şi de umbreluţe, dacă acestea nu posedă simetria de translaţie. Structura spirală simplă ar putea fi descrisă prin operaţia de simetrie $C_z^i(\theta) \cdot T$: rotaţie de unghi θ oarecare în jurul axului z, urmată de o translaţie T cu perioada celulei elementare chimice în lungul axei z. În grupurile simetriei magnetice examinate nu sînt cuprinse asemenea operaţii de simetrie, în special rotaţia cu un unghi arbitrar. Cu operaţia de simetrie pentru structurile spirale $C_z^i(\theta) \cdot T$ se pot forma grupuri noi, dar o asemenea teorie nu este încă dezvoltată în formă definitivă.

2.3. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A ELEMENTELOR DE SIMETRIE. GONIOMETRIA

Determinarea elementelor de simetrie ale cristalelor se poate face în multe cazuri în funcţie de simetria formei exterioare, dar nu întotdeauna forma geometrică este în corcondanţă cu simetria cristalului din cauza condiţiilor exterioare de creştere a cristalului. Din acest motiv cristale din aceeaşi specie mineralieră pot avea forme exterioare diferite, dar simetria

internă întotdeauna identică. Drept exemplu poate servi forma cristalelor de cuarţ.

Cu toate acestea, în pofida diversităţii geometrice a formelor cristaline, există unele însuşiri caracteristice pe care se bazează procedura experimentală de identificare sau de studiu a cristalelor, cum este de exemplu, legea indicilor raţionali şi legea constanţei unghiulare, care au fost prezentate mai înainte, conform cărora indicii feţelelor de cristal sînt totdeauna numere întregi şi mici, iar unghiurile diedre dintre două feţe sau două muchii corespunzătoare sînt întotdeauna egale. Legea constanţei unghiulare se poate verifica pe cazul cristalelor de cuarţ în care feţele de prismă s-au notat prin *m* iar cele de piramidă prin *r*. Măsurînd unghiurile diedre dintre diferite feţe, se observă că feţele de prismă *mm'* alcătuiesc între ele un unghi de 120°; feţele de piramidă *rr'* un unghi de 133°44′, iar unghiul *mr* de 141°47′. Aceste unghiuri se păstrează oricît de mult s-ar îndepărta de forma ideală specia mineralieră investigată.

Toate aceste afirmaţii sînt valabile în cazul cristalelor care clivează. Dar există cristale care nu clivează, de exemplu majoritatea cristalelor metalice. În aceste cazuri forma exterioară a cristalului nu relevă prin nimic simetria lui.

În funcţie de natura cristalului s-au dezvoltat şi metodele fizice de determinare a elementelor de simetrie sau în alţi termeni metodele de orientare a cristalelor — metodele goniometrice.

Unghiurile diedre dintre planele feţelor pot fi măsurate în cazul cristalelor mari care clivează cu ajutorul goniometrului de aplicaţie sau de reflexie.

2.3.1. **Goniometrul de aplicaţie.** Acest tip de goniometru se foloseşte pentru determinări directe într-un mod expeditiv în cazul unghiurilor diedre formate de feţele cristalelor mari. Goniometrul de aplicaţie este un instrument de teren, şi deci nu prea precis. Instrumentul este format dintr-un raportor şi o riglă cu indicator ce se poate roti în jurul unui ax fixat în centrul cercului raportului, pe rigla lui.

Pentru măsurarea unghiurilor diedre se aşază cristalul *C* de studiat între riglele goniometrului, în modul indicat în figura I.13, iar unghiurile se citesc pe raportor.

2.3.2. **Goniometrul de reflexie.** Acest tip de goniometru se foloseşte pentru măsurarea cu mai multă precizie a unghiurilor mici. În principiu este construit din unul, două sau trei cercuri gradate, prevăzute cu un vernier fix, iar partea optică dintr-un colimator care proiectează un fascicul paralel de raze luminoase pe feţele cristalului; razele reflectate intrînd într-o lunetă. Cristalul, colimatorul şi luneta fiind dispuse faţă de cercul gradat aşa cum se poate vedea în figura I.14, unde este redat goniometrul cu un singur cerc, inventat de Wollaston.

Cristalul de studiat se aşază în aşa fel ca muchia corespunzătoare unghiului diedru ce trebuie măsurat să fie perpendiculară pe cercul gradat al goniometrului, şi anume să coincidă cu axa de rotaţie a cercului. Pentru măsurarea unghiului diedru dintre două feţe, se va aşeza mai întîi una din feţe paralel cu o anumită direcţie, apoi se roteşte cristalul pînă cînd a doua faţă a unghiului diedru va veni în aceeaşi poziţie. Unghiul de rotire va fi egal cu unghiul dintre normalele feţelor, de unde se poate determina uşor unghiul diedru (suplementul unghiului dintre normale).

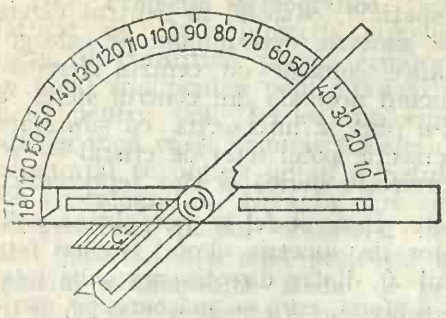


Fig. I.13

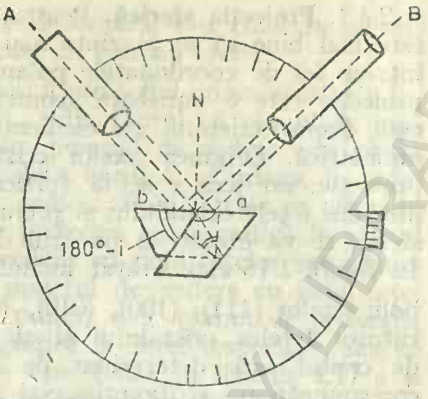


Fig. I.14

Dacă spre exemplu, se măsoară unghiul dintre feţele *a* şi *b* ale unui cristal (fig. I.14), se trimite un fascicul de lumină din colimatorul *A* pe faţa *a*, care se reflectă şi se observă cu luneta *B*. Rotind cristalul cu cercul gradat pînă cînd se vor prinde în lunetă razele reflectate de faţa *b* (în acest caz faţa *b* va fi în aceeaşi poziţie cu faţa *a* anterioară şi, evident, normalele *N* la feţele *a* şi *b*, vor coincide cu bisectoarea unghiului făcut de lumină la reflexie); pe cercul gradat se va putea citi direct unghiul dintre normalele la cele două feţe. Condiţia ce se impune la măsurare este ca muchia unghiului diedru să fie perpendiculară pe cercul gradat.

În cazul cristalelor metalice sau opace în domeniul spectrului vizibil, pentru orientarea cristalelor se folosesc razele X în camera Laue.

2.4. REPREZENTAREA GRAFICĂ A CRISTALELOR

După ce s-au efectuat determinările goniometrice, deci după ce s-au orientat cristalele, se procedează la o reprezentare grafică a elementelor de simetrie ale cristalului într-un plan, o reprezentare conformă a configuraţiei spaţiale.

Reprezentarea grafică sau proiecţiile cristalografice ale cristalelor constau în reprezentarea raporturilor geometrice ale unui poliedru cristalin pe o suprafaţă de proiecţie. În principiu, metodele de reprezentare a cristalului sînt metode vizuale, prin care forma cristalină cu aspectul ei exterior se proiectează pe un plan, şi metode bazate pe substituirea elementelor geometrice, care delimitează forma prin drepte, cercuri sau puncte.

În cristalografie şi în röntgenografie, se utilizează cel mai des proiecţia prin substituţie, în care o faţă de cristal se poate substitui printr-o dreaptă sau printr-un punct. Aceste metode se numesc proiecţii polare sau sferice, în ele fiind cuprinse proiecţia gnomonică, proiecţia stereografică şi proiecţia ortografică.

Cu ajutorul acestor metode se realizează o reprezentare plană a cristalelor, o hartă, din care se poate citi cu uşurinţă simetria lor şi se pot rezolva simplu problemele de calcul cristalografic, cu alte cuvinte aceste metode de proiecţie dau o reprezentare conformă a cristalelor.

2.4.1. **Proiecția sferică.** Pentru a descrie proiecția plană a cristalelor, este mai bine să se prezinte mai întîi proiecția polară sau sferică, legată într-un fel de coordonatele polare sau sferice. În acest caz, suprafața de proiecție este o varietate geometrică spațială, o sferă, în centrul căreia este dispus cristalul cu elementele de simetrie determinate pe cale goniometrică. Originea axelor cristalografice coincide cu centrul sferei de proiecție, iar axa z se ia vertical. Ducînd normala din centrul sferei la una din fețele cristalului și prelungind-o pînă la intersecția cu suprafața sferei, se va obține în punctul de intersecție polul feței de cristal — P. În figura I.15 este arătat modul de proiecție sferică și sînt reprezentați polii fețelor (111), (100), (010), $(0\bar{1}0)$ etc. În acest fel se pot obține polii tuturor fețelor cristalului și ai planelor de simetrie. Polul fiecărei fețe de cristal este determinat de unghiul θ dintre direcția normalei feței corespunzătoare și direcția axei $N-S$ a sferei, care se măsoară pe meridianul ce trece prin polul feței, numit *distanță polară*, și de unghiul φ dintre planul meridian al polului și un plan meridian luat drept origine, numit *longitudinea polului*. Se observă că polii fețelor cozonale sînt așezați pe un cerc mare, al sferei, unghiul dintre poli pe cerc corespunzînd cu unghiul dintre normalele fețelor. În acest fel se poate determina poziția polilor pe sferă, sau pe suprafața de proiecție, prin coordonatele unghiulare, respectiv distanța polară, θ, și longitudinea polului, φ, coordonata radială nefiind semnificativă, dar prin aceasta este redată legătura cu coordonatele sferice, cunoscute.

2.4.2. **Proiecția gnomonică.** Dacă în polul nord al sferei de proiecție se dispune un plan tangent, și normalele fețelor de cristal de la proiecția sferică se prelungesc pînă la intersecția cu planul, atunci se obține o reprezentare plană a cristalului, denumită proiecția gnomonică (fig. I.16). Dezavantajul acestei metode constă în faptul că polii planelor cristalografice, mai înclinate sau paralele cu axa $N-S$, deci cu distanța polară,

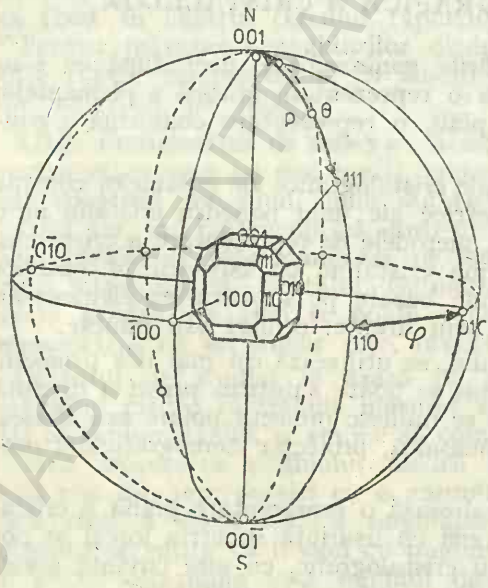


Fig. I.15

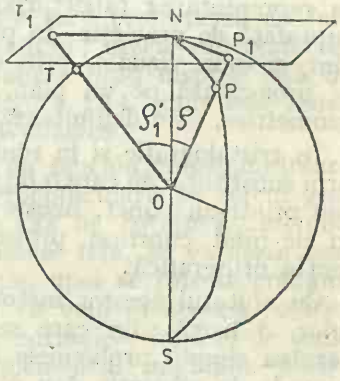


Fig. I.16

0, mare, se vor proiecta foarte departe de centru, sau chiar la infinit, din cauză că punctul de vedere este situat în centrul sferei.

2.4.3. **Proiecţia stereografică.** Dezavantajul proiecţiei gnomonice este înlăturat de către proiecţia stereografică, prin faptul că planul de proiecţie îl constituie planul ecuatorial, iar punctul de vedere este situat în polul sud pentru polii feţelor din emisfera nordică, şi invers, în polul nord pentru polii feţelor din emisfera sudică. Polii feţelor se obţin în acelaşi mod ca şi în proiecţia sferică, iar proiecţia stereografică în planul ecuatorial se obţine unind punctul de vedere cu polii feţelor sau planelor cristalografice. Dreapta care uneşte punctul de vedere cu polul feţei intersectează planul ecuatorial într-un punct, sau planul de proiecţie, acel punct constituind proiecţia stereografică a feţei respective, sau în general a cristalului. Modul de proiecţie este redat în figurile I.17 a şi b, unde este prezentată proiecţia sferică, a cristalului, sau obţinerea polilor (fig. I.17 a) şi realizarea proiecţiei stereografice (fig. I.17 b).

Proiecţia stereografică este cea mai practică şi cea mai frecvent utilizată în studiul cristalelor cu raze X, fiindcă oferă o reprezentare precisă a valorilor unghiulare.

În figura I.17 c. este redată proiecţia stereografică a cristalului sau stereograma, fiind indicate pentru fiecare punct şi planele cristalografice de la care provine.

Datorită simetriei cristalului faţă de planul de proiecţie o serie de puncte din emisfera nordică şi sudică vor fi echivalente şi corespund la două feţe simetrice faţă de planul de proiecţie (ecuatorial). În felul acesta se

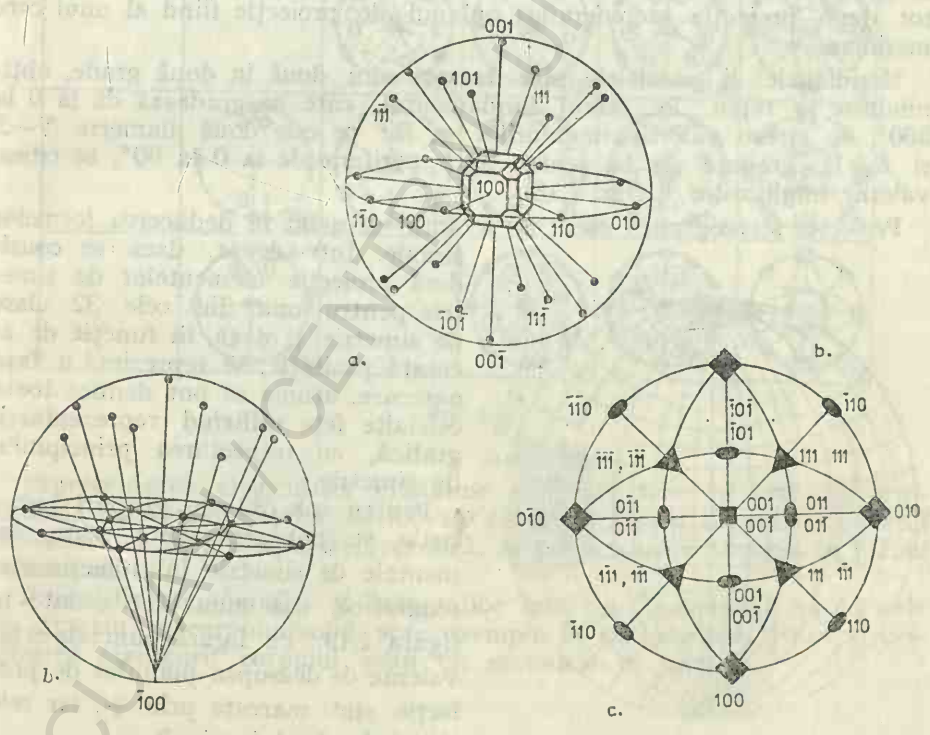


Fig. I.17

pot construi proiecțiile stereografice ale tuturor elementelor cristalului, inclusiv a elementelor de simetrie. La proiecția axelor de simetrie, acestea se prelungesc pînă la intersecția lor cu sfera, iar punctele de intersecție obținute se unesc cu punctele de observare. În figura I.17 c, unde este dată stereograma axelor de simetrie, este indicat grafic și ordinul axelor de simetrie, care după cum se vede caracterizează grupul punctual O_h.

Proiecția stereografică se caracterizează prin următoarele trăsături:

— Dacă două curbe pe sferă fac un unghi α și proiecțiile lor în planul ecuatorial fac același unghi;

— Un cerc de pe sferă se proiectează tot într-un cerc pe planul de proiecție (ecuatorial).

— Proiecția stereografică a unei drepte este un punct.

— Proiecția a două cercuri de egală latitudine de pe sferă se face după două cercuri concentrice cu cercul ecuatorial.

— Proiecția stereografică a polilor fețelor cozonale reprezintă un cerc mare care trece prin două puncte opuse ale unui diametru (cerc de zonă), axa de zonă fiind perpendiculară pe planul cercului.

— Dacă α este unghiul făcut de axa de zonă cu diametrul $N—S$ al sferei de proiecție, atunci același unghi α îl face și planul care cuprinde normalele fețelor cu planul ecuatorial.

Pentru citirea comodă a unghiurilor dintre fețele unui cristal de pe stereogramă, în practică se folosesc în mod curent așa-numitele rețele Wulf, care reprezintă un plan de proiecție etalonat unghiular. Etalonarea se face prin proiectarea meridianelor și a paralelelor sferei de proiecție tot după proiecția stereografică, planul de proiecție fiind al unui cerc meridian.

Meridianele și paralelele sînt trasate din două în două grade, obținîndu-se o rețea. Pe cercul fundamental, care se gradează de la 0 la 360°, se citesc valorile unghiurilor φ, iar pe cele două diametre $N—S$ și $E—V$, gradate de la centru spre periferie de la 0 la 90°, se citesc valorile unghiurilor θ (fig. I.18).

Proiecția stereografică oferă un avantaj deosebit în deducerea formelor simple. Într-adevăr, dacă se consideră proiecția elementelor de simetrie pentru una din cele 32 clase de simetrie și dacă, în funcție de această proiecție, se reprezintă o față oarecare, atunci se pot deduce toate celelalte fețe utilizînd reprezentarea grafică, cu respectarea principiului de simetrie.

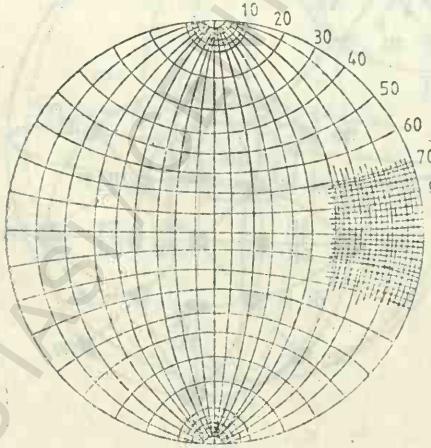


Fig. I.18

Pentru cele 32 de grupuri punctuale se pot reprezenta toate elementele de simetrie în proiecție stereografică, așa cum sînt redate în figura I.19. Pe figură punctele echivalente de deasupra planului de proiecție sînt marcate prin +, iar cele de dedesubt lui prin 0.

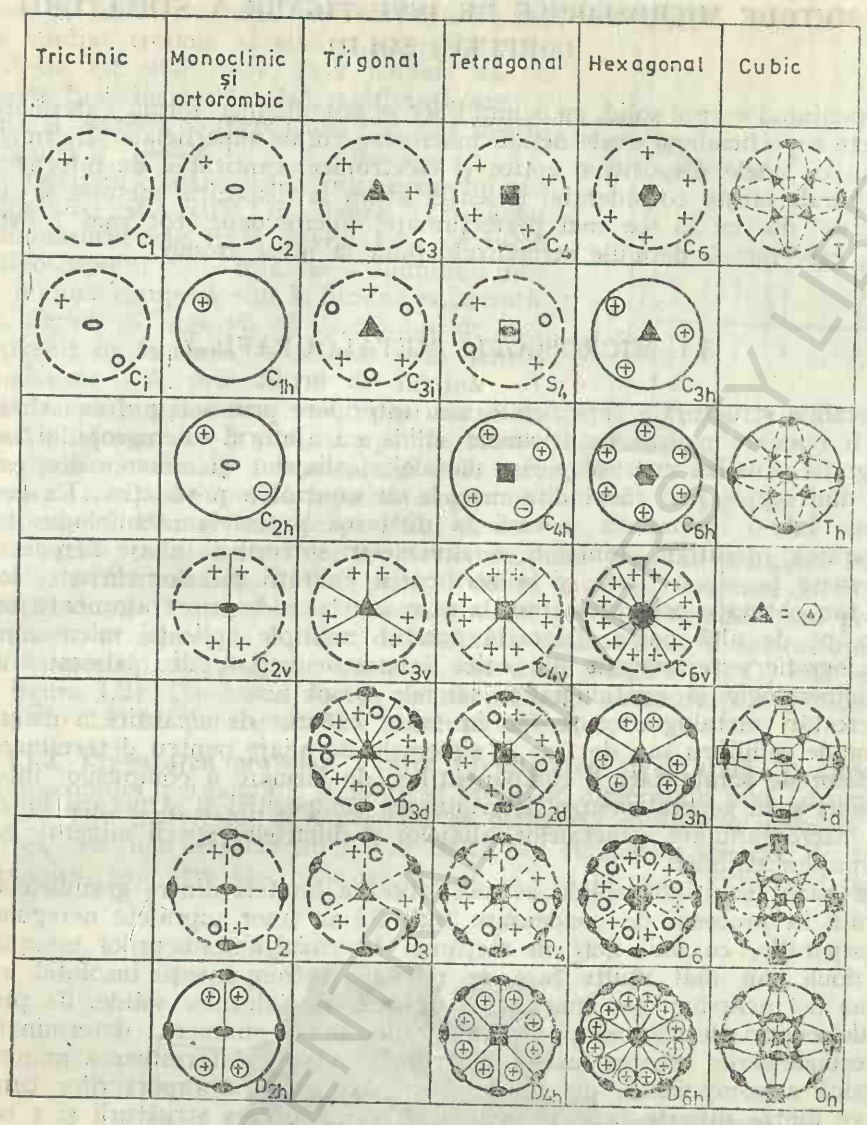


Fig. I.19

Reprezentarea elementelor cristaline se poate face în proiecție ortografică, dacă polii fețelor în loc să se unească prin drepte cu punctul de vedere ca în proiecția stereografică, se proiectează ortogonal în planul ecuatorial.

Proiecțiile stereografice și ortografice intervin frecvent în problemele de structură a corpului solid, spre exemplu în microscopia Müller și descifrarea structurii corpului solid cu metodele de raze X.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. METODE MICROSCOPICE DE INVESTIGARE A STRUCTURII CORPULUI SOLID

Examinînd corpul solid, cu ochiul liber se pot distinge forma exterioară, defecte superficiale şi unele detalii macrostructurale superficiale. Înarmînd ochiul cu unele dispozitive optice şi electronice, cantitatea de informaţii structurale creşte considerabil şi astfel avem la dispoziţie metode şi dispozitive din ce în ce mai perfecţionate, microscoape tot mai sofisticate, care relevă detaliile structurale pînă la nivel atomic.

3.1. MICROSCOPIA METALOGRAFICĂ

Detaliile structurale superficiale, sau interioare prin secţiuni sau slifuri pot fi relevate pentru eşantioanele solide cu ajutorul microscopului metalografic. Analiza microscopică a metalelor, aliajelor şi minereurilor, este una dintre cele mai răspîndite metode de control a producţiei. Ea contribuie într-o însemnată măsură la dirijarea proceselor tehnologice, la elaborarea oţelurilor, fontelor, a diverselor sorturi de aliaje fieroase şi nefieroase pe de o parte, şi la verificarea calităţii pieselor turnate, forjate sau obţinute prin prelucrare la rece sau la cald, prin tratamente termice, pe de altă parte. Datorită acestor multiple aplicaţii microscopul metalografic este nelipsit din orice laborator uzinal, din laboratoarele de mineralogie şi cristalografie, sau de fizică etc.

Cercetări metalografice se fac în toate cazurile de alcătuire a diagramelor de echilibru sau de faze la sistemele de aliaje pentru determinarea limitelor de solubilitate a componenţilor, de formare a compuşilor intermetalici şi în general pentru determinarea compoziţiei şi structurii micro- sau macrogranulare a metalelor, aliajelor şi diferitelor specii minerale sau compuşilor chimici.

În cazul soluţiilor solide se pot observa limitele dintre granulele rezultate în procesul de condensare, sub forma unor suprafeţe neregulate de separaţie, ca linii nete în secţiune. În cazul amestecurilor mecanice de două sau mai multe faze se relevă net componenţii insolubili sub formă de incluziuni sau amestecuri de faze ale soluţiilor solide. Ca principale scopuri ale microscopiei metalografice se pot enumera: determinarea şi recunoaşterea tuturor fazelor dintr-un material; determinarea granulometrică a compusului, determinarea aproximativă a raporturilor cantitative dintre diferite faze; relevarea şi recunoaşterea structurii şi a texturii probei, relevarea structurii domeniilor de magnetizare a probelor fero- şi ferimagnetice etc.

3.1.1. **Principiul de construcţie şi funcţionare a microscopului metalografic.** Din cauza opacităţii probelor metalografice sau mineralogice microscopul optic obişnuit este inadecvat deoarece asemenea probe nu pot fi studiate prin transmisie. Din acest motiv, microscopului optic polarizant s-a adaptat un dispozitiv suplimentar pentru funcţionare în lumina reflectată-opac iluminatorul. În principiu, fasciculul de lumină este orientat de sus în jos prin obiectivul microscopului spre şliful ce trebuie investigat. Razele de lumină reflectate se reîntorc din nou prin obiectivul microscopului formînd imaginea probei care este preluată de către ocularul microscopului. În scopul obţinerii unei imagini cît mai

bune a microstructurii, preparatul sau șlifuldestudiat trebuie să aibă o capacitate de reflexie cît mai mare, deci trebuie să fie foarte bine lustruită, fără, zgîrieturi sau rizuri și dispusă perpendicular pe axa microscopului.

Principiul constructiv al microscopului metalografic este redat în figura I.20. Opac iluminatorul este fixat lateral față de tubul microscopului și are rolul de a ilumina proba în lumină compusă sau în lumină polarizată. În figură se observă că fasciculul de raze provenit de la sursa —1, trece prin lentila condensor —2, prin filtrul de lumină —3, prin nicolul polarizant —4, prin setul de două diafragme —5 și 6, și apoi la lamela de deviere verticală a fasciculului —7, care deviază razele de lumină polarizată spre obiectivul —8. Prin reflexie de pe șliful de studiat razele revin prin obiectivul microscopului formînd imaginea structurală, străbat lamela 7, trec prin al doilea nicol și imaginea diferit colorată ajunge în ocular la observator, pe placă fotografică, sau pe un ecran de proiecție, în funcție de varianta constructivă a microscopului. Un microscop metalografic complex, de tipul NEOPHOT II, este redat în figura I.21. Cu destul succes pot fi utilizate microscoapele metalografice tip I.O.R. pentru studiile microstructurale.

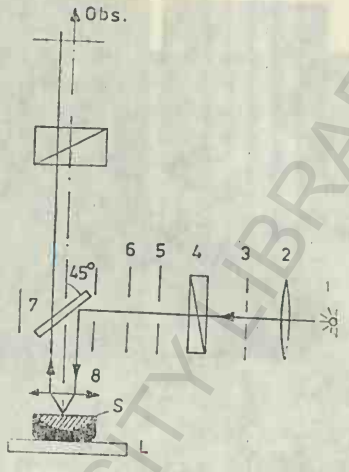


Fig. I.20

3.1.2. **Prepararea probelor.** Pentru investigarea structurală cu ajutorul microscopului metalografic se folosesc probe de dimensiuni mici, denumite *șlifuri*. Din materialul de investigat se detașează cantitatea necesară din partea cea mai caracteristică, cu dalta sau cu mașini speciale de tăiat mecanice, sau prin electrocoroziune, de la caz la caz, evitîndu-se modi-

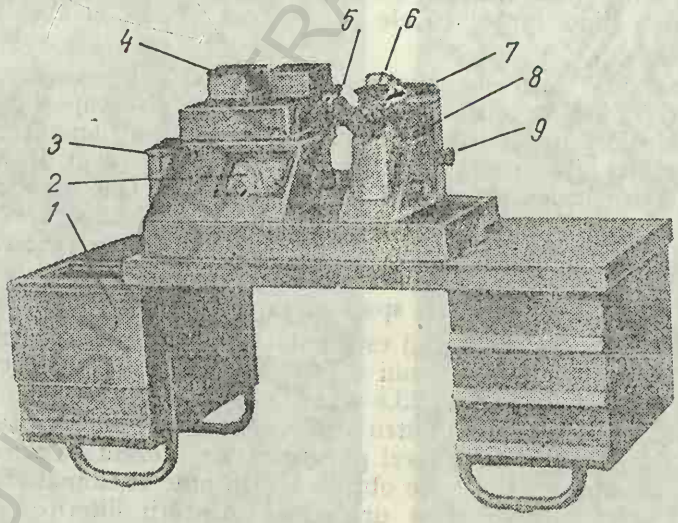
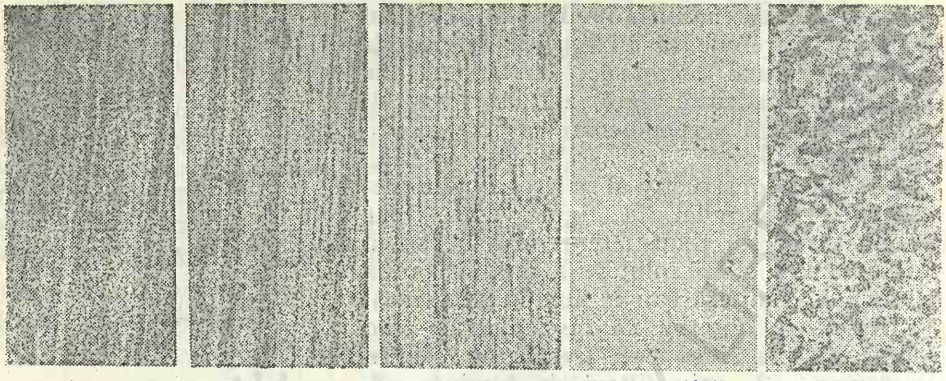


Fig. I.21

1 — tablou; *2* — proiector; *3* — casetă foto; *4* — lampă pentru iluminare; *5* — colimator; *6* — măsuța microscopului; *7* — ocular; *8* — reglarea ocularului; *9* — deplasare pe verticală a măsuței.



a *b* *c* *d* *e*

Fig. I.22

ficarea structurii. Probele detașate sînt supuse prelucrării mecanice prin polarizare cu scopul realizării unor suprafețe plane (1 — 4 cm²), care apoi se șlefuiesc și se lustruiesc pînă cînd se obține o oglindă perfectă, fără striațiuni. Șliful astfel obținut se poate examina la microscop, atît pentru controlul suprafeței, cît și pentru studiul structurii. În cazul în care structura relevată direct pe șliful obținut din prelucrare nu este concludentă (fig. I.22), suprafața șlifului se atacă cu reactivi, în funcție de natura substanței investigate, structura microgranulară fiind net pusă în evidență (fig. I.22. e). În funcție de natura probelor investigate, uneori pot apărea constituenți de structură colorați, chiar în probele neatacate chimic (Mg_2Si — albastru, Cu_2Sb — violet, CuO — albastru verde etc). În aliajele cu constituenți de densități diferite microstructura se poate releva direct pe șliful neatacat cu reactivi; la fel se pot releva incluziunile nemetalice (zgură, oxizi, sulfuri, grafit etc.), defecte ca retasuri, fisuri etc. dat fiind faptul că ele nu reflectă lumina și apar colorate în negru.

În general însă microstructura metalelor se relevă prin atacare cu diverși reactivi, fie ca urmare a dizolvării stratului superficial ecruisat, fie în urma colorării diferiților constituenți structurali (depunere de oxizi), ceea ce permite distingerea și în unele cazuri chiar identificarea lor. Colorarea constituenților structurali se realizează atît în urma atacului direct, sau a încălzirii probei, cît și combinat — încălzire plus reactiv. Atacarea se face prin introducerea suprafeței șlefuite în reactiv, sau prin ștergerea ei cu un tampon îmbibat în reactiv pînă ce dispare luciul original. După atacare, șliful se spală în apă cu alcool și se usucă.

În figura I.23 *a* (vezi planșa) este redată în culori microstructura realizată prin atac și încălzire a unui șlif de fontă cenușie perlitică, raportul de mărire fiind 500 : 1, iar în I.23.*b* (vezi planșa) a unei probe de oțel hipereutectoid călit. Colorat în albastru apare martensita, iar în roșu cementita secundară. În figura I.23 *c* (vezi planșa) este reprezentată microstructura unei probe de oțel feritoperlitic obținută prin atac combinat. Cristalele de ferită apar în diferite culori ca urmare a orientării diferite a microgranulelor. În figura I.23 *d* este redată microstructura unei probe de fontă albă eutectică obținută în condiții similare.

a

b

c

d

Fig. I. 23

3.1.3. **Analiza microstructurii sistemelor metalice.** Una dintre problemele analizei microstructurale a probelor metalice pentru dirijarea procesului tehnologic este determinarea incluziunilor nemetalice în metalele pure, oțeluri, fonte și aliajele neferoase. În probele deformate plastic (oțeluri) determinarea incluziunilor se face pe secțiuni care conțin direcția efortului de deformare. În funcție de comportarea la deformare incluziunile sînt plastice, fragile sau globulare nedeformate, iar după natura lor pot fi oxizi, sulfuri sau silicați. Un exemplu este prezentat în figura I.24 cu incluziuni globulare nedeformate pentru o probă de oțel neatacată. În figura I.25 a și b sînt arătate incluziunile insolubile într-o probă de scandiu, în procesul de purificare, raportul de mărire fiind 500 : 1. Se vede că incluziunile se aglomerează la limita dintre granulele probei. În total contrast, în figura I.26 este redată microstructura unei probe de scandiu purificat și după cum se vede destul de clar, limitele dintre granule sînt libere de incluziuni și nete, arătînd gradul relativ înalt de puritate, raportul de mărire fiind 1000 : 1.

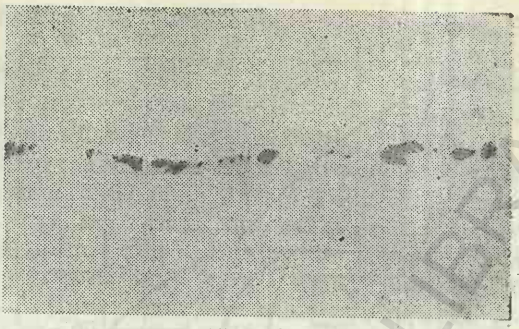


Fig. I.24

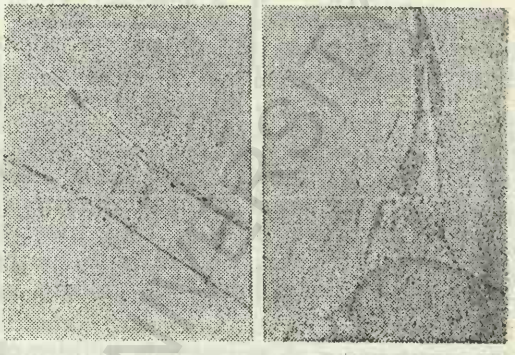


Fig. I.25

Fig. I.26

Studiul structurii granulare este important și atunci cînd pentru anumite scopuri științifice și practice se pune problema creșterii de monocristale, în sensul că un metal care conține incluziuni insolubile nu este potrivit pentru creșterea monocristalului, pentru că incluziunile împiedică dezvoltarea microgranulelor pe seama vecinilor, granulele fiind monocristaline.

Analiza microstructurală metalografică este de neînlocuit în procesul de alcătuire a diagramelor de echilibru pentru elaborarea aliajelor binare, ternare etc. Prin analiză microstructurală se pot delimita domeniile de solubilitate reciprocă a componenților, a compozițiilor de reacție în fază solidă pentru formarea compușilor intermetalici, precum și intervalele de concentrații pentru amestecurile mecanice de două sau mai multe faze.

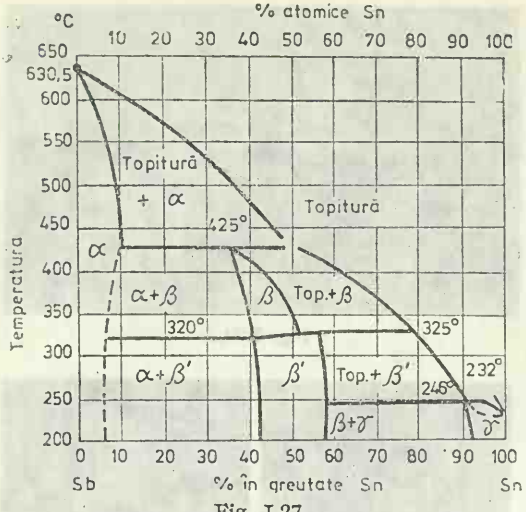


Fig. I.27

Ca exemplu ilustrativ, în figura I.27 este prezentată diagrama de echilibru pentru cazul sistemului binar SbSn, care formează soluții solide și amestecuri mecanice de două faze. Corespunzător, în figura I.28 este redată microstructura pentru amestecul de două faze $\alpha + \beta'$ de compoziție 90% Sb+10% Sn. Se văd foarte clar cristalele primare de soluție solidă α de culoare deschisă, incluse în masa soluției solide β' de culoare închisă. Microstructura soluției solide β' este relevată în figura I.29 în care se văd cristalitele omogene de SbSn-β' pentru compoziția echiatomică 50% Sb + + 50% Sn. Granulele sînt diferit colorate cu nuanțe variate între alb și negru, ca urmare a orientării diferite a microgranulelor. Amestecul mecanic dintre fazele β' și γ este redat în figura I.30 pentru concentrația 30% Sb + 70% Sn. Se văd cristalele primare de soluție solidă β' incluse în masa soluției solide γ de culoare închisă. În figura I.31 este redată

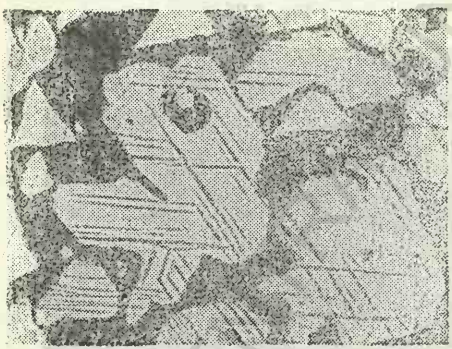


Fig. I.28

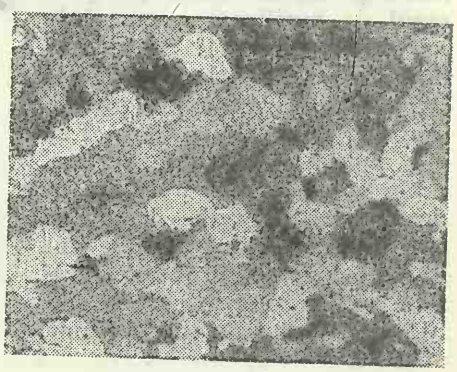


Fig. I.29

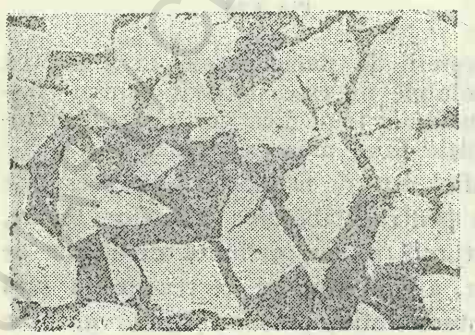


Fig. I.30

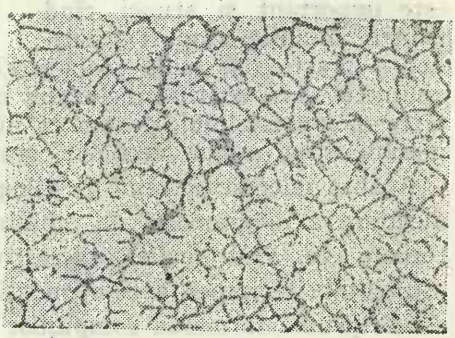


Fig. I.31

microstructura de formă dendritică pentru compoziția 5% Sb + 95% Sn a fazei γ neomogene.

Trebuie subliniat faptul că la compoziția 50% Sb + 50% Sn se formează compusul intermetalic SbSn care poate forma soluții solide ordonate cu ambii componenți într-un domeniu de concentrații destul de mare.

Structura macrogranulară în cazul materialelor destinate pieselor de mare rezistență în construcțiile de mașini este neconvenabilă din cauza rezistenței mecanice reduse. Din această cauză se recurge la modificarea structurii prin tratament termo-mecanic și chimic prin adaosuri de microelemente, denumite modificatori. Întregul proces de modificare a structurii se controlează prin analiza metalografică. Acțiunea modificatorilor este net relevată în figura I.32 unde este prezentat cazul magneziului sub acțiunea adaosului de 0,3% (La + Ce + Nd); și cazul cromului.

Analiza metalografică este cu succes folosită în laboratoarele de fizică pentru studiul structurii domeniilor elementare de magnetizare și mai mult în laboratoarele uzinale pentru dirijarea și controlul producției de elaborare a feritelor și oțelurilor electrotehnice.

Pentru relevarea structurii domeniilor de magnetizare pe șliful pregătit pentru analiza metalografică obișnuită, pe probele feromagnetice sau ferimagnetice se depune în strat subțire o suspensie fină de dipoli magnetici din magnetită într-o soluție coloidală. Întrucît la contactul dintre domeniile elementare de magnetizare apar cîmpuri magnetice locale dispersive, dipolii magnetici din suspensie sînt atrași în cîmpul magnetic spre locul cu gradient mai mare și astfel se aglomerează pe toată întinderea pereților dintre domeniile elementare de magnetizare, conturînd structura domeniilor. Metoda de relevare a structurii domeniilor elementare de magnetizare este cunoscută ca metoda figurilor Bitter-Akulov, după numele celor care au elaborat metoda concomitent și independent unul de altul, confirmînd

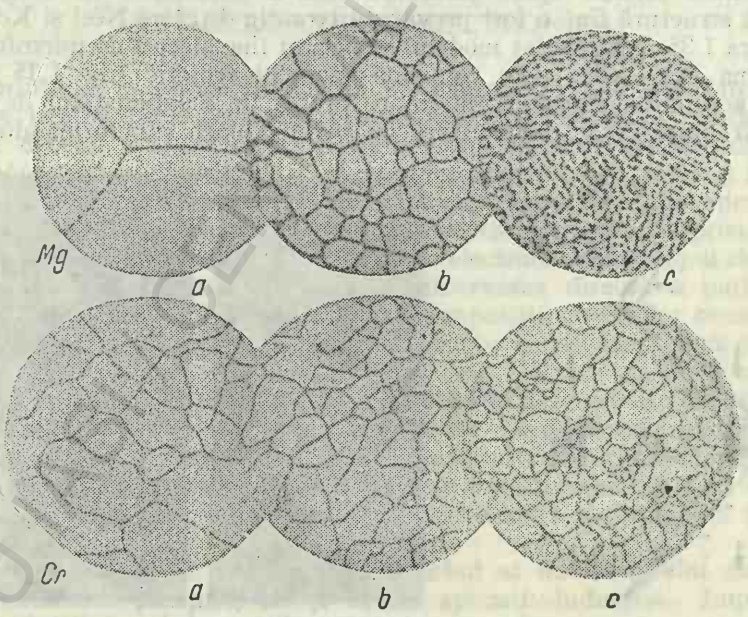


Fig. I.32

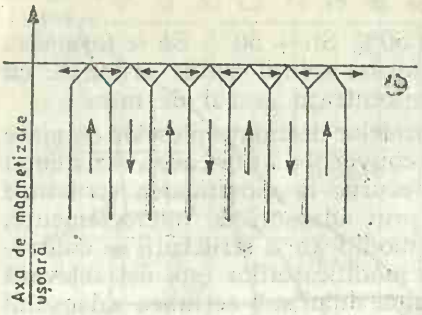


Fig. I.33

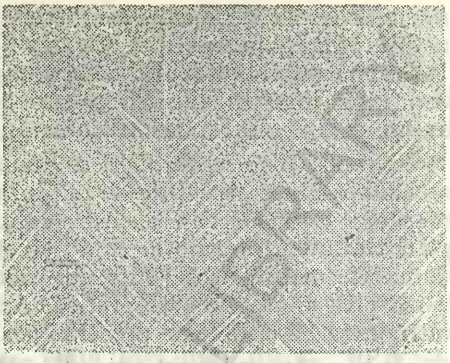
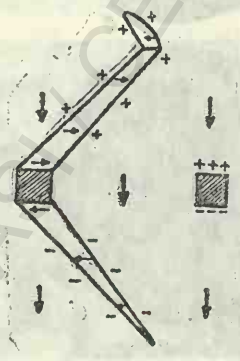


Fig. I.34

ipoteza lui Pierre Weiss relativ la existența structurii de domenii a substanțelor feromagnetice. În figura I.33 este redat modelul teoretic pentru structura domeniilor elementare de magnetizare spontană, după Landau și Lifșiț, într-un cristal uniax. Trebuie remarcat faptul că benzile Bitter-Akulov redau structura domeniilor de magnetizare numai la suprafața cristalului și nu în interiorul volumului său. Dacă suprafața cristalului feromagnetic este înclinată sub un unghi mic față de planul cristalografic (100) față de care sînt dispuse axele de ușoară magnetizare, în cazul aliajului fier-siliciu, atunci figura de mai sus se complică. În apropierea benzilor care separă domeniile de magnetizare încep să apară ramificații sub forma „cetinei de brad" așa cum este redat în figura I.34. Prin creșterea unghiului de înclinare figura se complică și mai mult și acele de brad încep să se suprapună. Forma domeniilor de magnetizare este puternic influențată de către defectele de rețea, în sensul că în vecinătatea spațiilor goale sau a incluziunilor străine apare structura fină a domeniilor de magnetizare. Această structură fină a fost prevăzută teoretic de către Néel și Kondorski. În figura I.35 a este redat modelul structurii fine alături de microfotografia cu forma domeniilor care confirmă modelul teoretic (fig. I.35 b).

Sub acțiunea tensiunilor interioare probei, în monocristalul de fier-siliciu apar domenii de magnetizare cu pereții Bloch sub forma dinților de



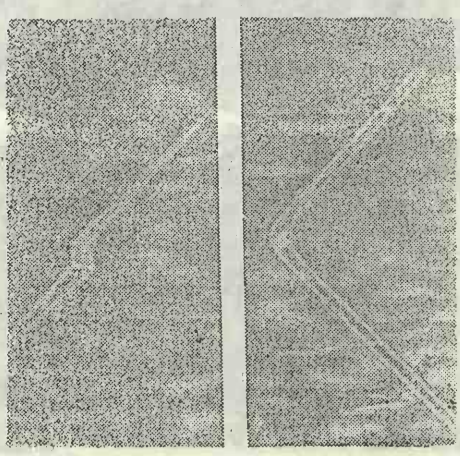


Fig. I.35

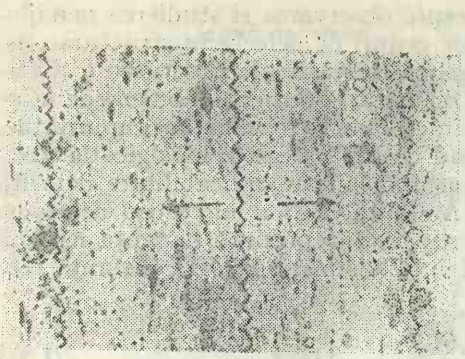


Fig. I.36

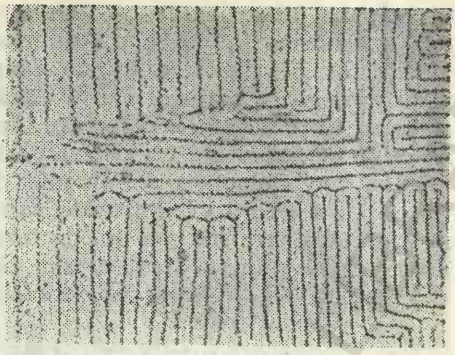


Fig. I.37

ferăstrău sau în zig-zag, așa cum se poate vedea în figura I.36. Tensiunile interne sînt create prin încălzirea puternică a probei în timpul polarizării electrolitice urmate de o răcire bruscă. O asemenea formă a structurii domeniilor de magnetizare este caracteristică și monocristalului de fier-siliciu (4% Si) (fig. I.37) pentru planul cristalografic (100), călit la 743 K. Structura aceasta de domenii este specifică și feritelor din seria magneto-plumbitei.

Trebuie subliniat faptul că există în literatură multe lucrări consacrate studiului structurii domeniilor de magnetizare feromagnetice și că varietatea acestor structuri este cu mult mai mare în raport cu cele prezentate aci. În plus, metodele de studiu s-au perfecționat și ele, astfel că în afara metodei Bitter-Akulov, mai există metoda magnetooptică, metoda microscopiei electronice și altele.

3.2. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ

În dorința de a obține informații structurale cît mai detaliate și mai profunde pentru perfecționarea și dezvoltarea tehnologiilor moderne, în ultimele decenii s-a dezvoltat vertiginos ramura microscopiei denumită *microscopie electronică*, metodă care permite observarea vizuală și fotografierea structurii la măriri și rezoluții mult superioare celor din microscopia optică obișnuită. La baza microscopiei electronice stau proprietățile de propagare și de focalizare ale fasciculului de electroni. Microscopul electronic este singurul instrument care permite observarea directă a particulelor infime-agregate de atomi și molecule din compoziția corpurilor ce ne înconjoară, ba chiar mai mult și imaginea atomilor izolați împreună cu unele detalii de structură.

Proprietățile corpului solid în mare măsură sînt determinate de ansamblul acestor microparticule, care se poate spune că formează „structura lui fină". Cunoașterea structurii fine cu ajutorul microscopului electronic, permite o pătrundere mai adîncă în tainele corpului solid și deci o rezolvare efectivă a problemei obținerii celor mai diferite materiale cu proprietăți dorite.

Acest fapt determină rolul mereu crescînd al microscopului electronic atît în domeniul științific, cît și în cel aplicativ-industrial. Importanța tehnico-științifică a informațiilor obținute cu microscopul electronic este

cu atît mai mare, cu cît este vorba despre observarea și studierea nemijlocită a planelor reticulare și a diferitelor genuri de defecte în structura cristalelor. Dacă la acestea se mai adaugă posibilitățile de observare a diverselor procese, ca transformări de fază, deformări plastice, fenomene de magnetizare, interacțiunea defectelor, interacțiunea defectelor cu impuritățile, reacțiile de suprafață etc. nemaivorbind despre procesele biologice la nivel celular, care demonstrează în plus domeniul larg de aplicabilitate datorită puterii de rezoluție excepționale, sub 1Å. Calitatea unui microscop electronic se apreciază prin puterea lui de rezoluție, care reprezintă distanța minimă dintre două puncte care se mai văd încă distinct. Această distanță este determinată de relația lui Abbé

$$d = \frac{0{,}61\,\lambda}{n \sin \alpha}, \tag{I.37}$$

unde n este indicele de refracție, iar α este unghiul fasciculului de electroni care au lungimea de undă λ. Lungimea undei asociate electronului este funcție de tensiunea de accelerare, U, prin relația

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\,me\,U}}, \text{ sau } \lambda = \frac{h}{p}, \tag{I.38}$$

m și e fiind masa de repaus, respectiv sarcina electronului, iar h constanta lui Planck și p impulsul electronului.

Din aceste două relații se vede că puterea de rezoluție a microscopului electronic este proporțională cu lungimea de undă asociată, care la rîndul său în funcție de tensiunea de accelerare poate fi făcută oricît de mică. În realitate puterea de rezoluție a microscopului electronic este inferioară limitei teoretice, ca urmare a dificultății de a corecta toate aberațiile lentilelor electronice. Succese remarcabile s-au obținut în ultimii ani și în acest domeniu al opticii electronice, ajungîndu-se la o asemenea putere de rezoluție încît a putut fi relevată structura atomului.

Perfecționările continue aduse sistemului de focalizare și opticii electronice au condus și la măriri considerabile, indirect pînă la 10^7 ori. În felul acesta microscopul electronic a devenit instrumentul cel mai eficace de investigare a structurii corpului solid.

Se poate defini ca microscop electronic aparatul care formează imagini mărite ale obiectelor cercetate și care folosește un fascicul de electroni accelerați în locul fasciculului luminos, iar ca lentile un sistem de condensatori sau solenoizi (magneți permanenți) care focalizează fasciculul, deci lentile electrostatice sau lentile magnetice. În funcție de natura lentilelor utilizate, microscoapele electronice pot fi magnetice, electrostatice și mixte.

După modul de formare a imaginii, microscoapele mai pot fi:

— cu transmisie, în care electronii străbat obiectul;

— cu reflexie, în care electronii sînt reflectați de obiectul investigat;

— cu emisie, obiectul emite electroni;

— cu explorare de cîmp, în care imaginea se obține datorită electronilor secundari emiși de către obiect, iar fasciculul primar de electroni foarte redus, explorează (mătură) toată suprafața obiectului investigat;

— microscoape autoelectronice, în care se folosește emisia electronică proprie sub acțiunea unui cîmp puternic;

— microscoape cu umbră, în care pe ecran se proiectează umbra obiectului de la sursa de electroni „în formă de puncte".

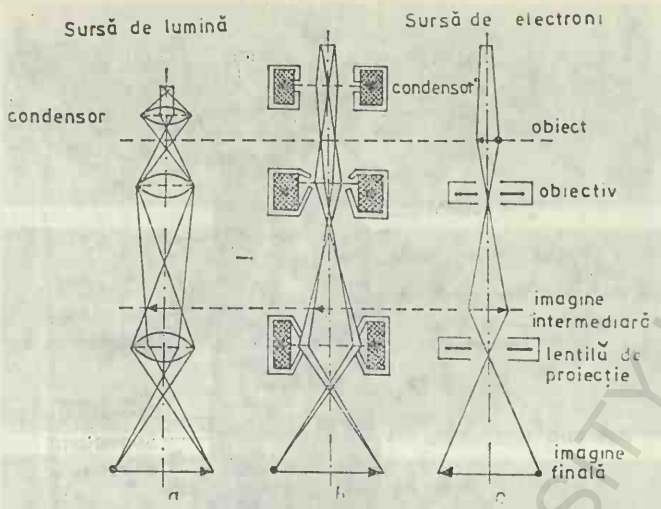


Fig. I.38

3.2.1. **Principiul de construcție și funcționare al microscopului electronic cu transmisie.** Pentru claritate, principiul de construcție și funcționare al microscopului electronic este reprezentat schematic comparativ cu microscopul optic, care este mai răspîndit și mai cunoscut, așa cum se vede în figura I.38, unde se ilustrează mersul razelor electronice într-un microscop magnetic (*b*) și printr-unul electrostatic (*c*). prin analogie cu cel optic (*a*).

Se poate vedea că în principiu geometria de formare a imaginii nu se deosebește în cele trei tipuri de microscoape. Fasciculul de electroni accelerați sub o mare diferență de potențial este concentrat de o lentilă — condensor pe obiectul cercetat, analog microscopului optic. Lentila-obiectiv formează imaginea intermediară a obiectului, care este preluată și mărită de către lentila-proiector, și în final imaginea apare mult mărită pe ecranul fluorescent sau pe placa (pelicula) fotografică în planul imaginii. Indirect imaginea mai poate fi mărită la observator cu ajutorul unui telescop atașat microscopului, așa cum se poate vedea în figura I.39, unde este redată secțiunea transversală printr-un microscop electronic tip JEM-7, de fabricație japoneză. În incinta microscopului, se realizează cu un sistem de pompe, un vid înalt de aproximativ 10^{-6} Torr pentru a mări parcursul liber al electronilor mai mult decît distanța dintre tunul electronic și ecranul fluorescent. Se evită astfel ionizarea moleculelor din aerul rezidual pe toată traiectoria fasciculului de electroni, eliminînd unele dificultăți suplimentare la formarea imaginii.

Pentru cercetarea probelor se folosesc metode directe și metode indirecte. Metodele directe cer ca preparatul să fie introdus direct în camera microscopului în calea fasciculului de electroni. Pentru a se putea forma imaginea, preparatul trebuie să fie transparent pentru electroni, deci suficient de subțire, sau depus pe pelicule transparente coloidale. Metodele indirecte se referă la copierea structurii pe replici, care pot fi cu o singură treaptă sau cu două trepte. Replicile trebuie să fie confecționate din materiale care nu relevă structura proprie; cînd este vorba de studiul suprafețelor. Pentru a se mări contrastul pe imagine, replicile se umbresc prin depuneri metalice sau de carbon sub un anumit unghi.

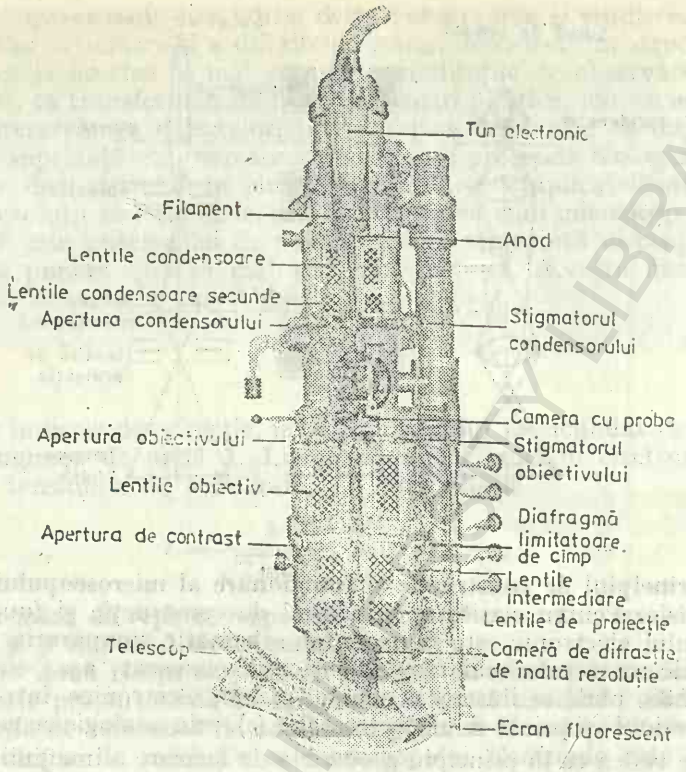


Fig. I.39

Utilizînd metoda replicilor se poate copia structura superficială de pe probele solide, metalice etc. special pregătite în acest sens. Replicile pun în evidenţă cu o mare putere de rezoluţie detalii structurale inaccesibile altor metode de investigaţie a structurii. În acest fel microscopia electronică acoperă şi cîmpul de investigaţii structurale din microscopia metalografică. Ca exemplu, se poate arăta că se poate studia structura domeniilor de magnetizare a substanţelor feromagnetice cu metoda lui Bitter-Akulov, utilizînd o pulbere magnetică incomparabil mai fină, şi care nu mai putea fi observată în microscopul metalografic. Astfel s-a reuşit să se stabilească grosimea peretelui Bloch de $4 \cdot 10^{-7} - 10^{-7}$ m, apropiată de dimensiunea stabilită pe cale teoretică. În figura I.40 este redată grosimea peretelui Bloch în trei etape de reducere a dimensiunii pulberii magnetice în raportul de 1 : 4, de fiecare dată, pe o probă de cobalt monocristalin. Dimensiunea reală a peretelui Bloch s-a putut determina numai prin perfecţionarea metodei microscopului electronic, prin aşa numita microscopie Lorentz.

Prin metoda replicii se pot pune în evidenţă şi alte detalii microstructurale ce apar pe suprafaţa şlifurilor pregătite. Se poate studia forma şi dimensiunile diferitelor microgranule şi microcristaline, a celor mai diferiţi compuşi chimici, organici şi anorganici, precum şi ale diverselor incluziuni insolubile care se aglomerează pe suprafaţa microgranulelor şi la limita dintre ele în cazul metalelor şi aliajelor, fapt ce uşurează identificarea lor. Forma şi compoziţia chimică a acestor detalii structurale este relevată foarte precis cu ajutorul microscopului electronic cu explorare de cîmp

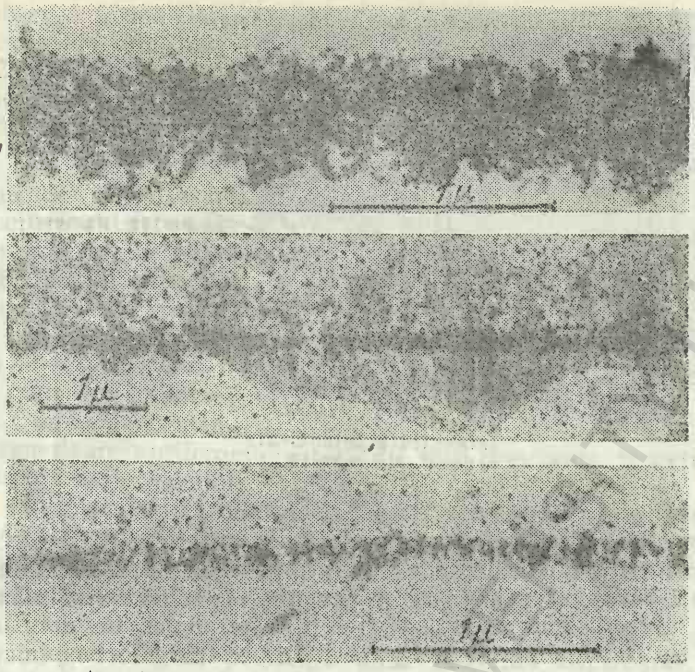


Fig. I.40

sau cu baleiaj, metodă care a luat o largă răspîndire în ultimii ani în laboratoarele unităţilor metalurgice.

3.2.2. **Detalii structurale relevate prin microscopia Lorentz.** Bazat pe fenomenul de deviere a particulelor încărcate cu sarcină electrică situate într-un cîmp magnetic exterior, sub acţiunea forţei Lorentz, s-a perfecţionat metoda microscopiei electronice de examinare a structurii domeniilor de magnetizare, fără a se mai utiliza pulberi magnetice, ca în metodele descrise anterior, ci direct cu ajutorul fasciculului de electroni. Astfel la limita dintre domeniile de magnetizare, adică la peretele Bloch, acţionează cîmpuri magnetice dispersive, neomogene, dat fiind faptul că în două domenii de magnetizare adiacente vectorul intensitate de magnetizare are orientarea opusă. Ca urmare a orientării opuse a vectorului intensităţii de magnetizare, fasciculul de electroni incident pe pelicula feromagnetică va fi deviat în sensuri opuse, creind un deficit de electroni pe toată extinderea unui perete Bloch, iar în peretele Bloch următor un surplus de electroni, ceea ce impresionează diferit ecranul fluorescent sau emulsia fotografică. Astfel se relevă pereţii Bloch nuanţat alternativ în alb şi negru, deci şi structura de domenii aşa cum este redat schematic în figura I.41 pentru trei domenii de magnetizare alăturate. Microfotografia unei pelicule de cobalt, redată în figura I.42, ilustrează foarte clar structura de domenii elementare de magnetizare spontană şi structura microgranulară a peliculei, cu orientarea diferită a axei de uşoară magnetizare. Pereţii Bloch apar sub forma unor linii paralele, alternativ în alb şi negru, foarte net delimitaţi, şi cu dimensiunea mult mai precisă, decît în metodele descrise anterior. Normal la direcţia domeniilor de magnetizare, delimitate prin pereţi Bloch de 180° (alternativ luminoşi şi întunecoşi) se mai văd nişte linii întunecate

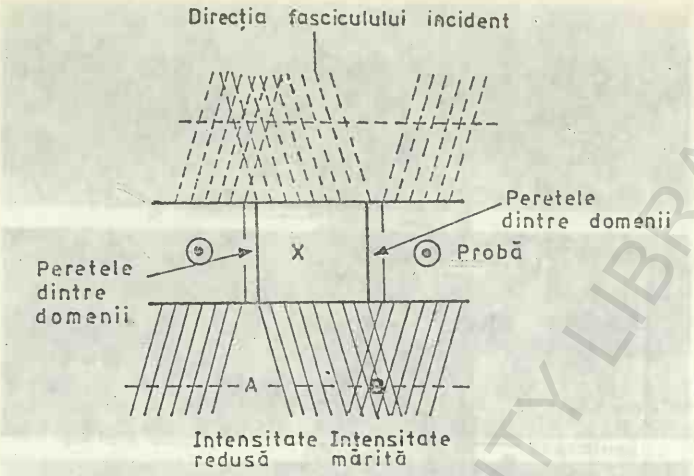


Fig. I.41

care provin de la defectele structurale de compactizare a rețelei. Lărgimea maginii peretelui Bloch depinde de gradul focalizării fasciculului electronic și de distribuția intensității de magnetizare sau a spinilor în interiorul peretelui. Există două tipuri de pereți între domeniile de magnetizare: pereți de tip Bloch și pereți de tip Néel. În peretele Bloch spinii electronici se rotesc în planul peretelui pentru ca în două domenii adiacente orientarea să devină în sensuri opuse, iar în peretele de tip Néel rotația se realizează într-un plan normal la peretele domeniului dar paralel cu suprafața probei. Pereții de tip Néel apar preferențial în probele feromagnetice foarte subțiri.

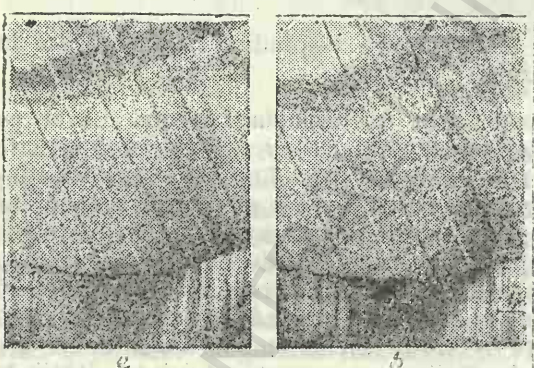


Fig. I.42

După cum rezultă din cele de mai sus, microscopia electronică Lorentz este o metodă ideală pentru studiul structurii domeniilor de magnetizare, iar rezoluția este incomparabil mai bună decît în oricare din metodele prezentate. Una dintre cele mai remarcabile observații făcute la pelicule metalice feromagnetice subțiri, depuse prin evaporare, este structura „fibrilară" a magnetizării probei, normală pe direcția de magnetizare, așa cum se poate vedea în figura I.43, pe microfotograma realizată în cazul unei pelicule de fier. Se vede că peretele dintre domeniile de magnetizare are aspectul de sîrmă ghimpată, iar trans-

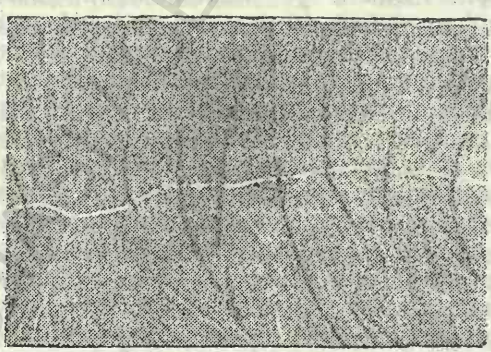


Fig. I.43

versal se observă forma fibrilară a domeniilor de magnetizare. Cu ajutorul acestei metode microscopice se poate studia și dinamica proceselor elementare de magnetizare.

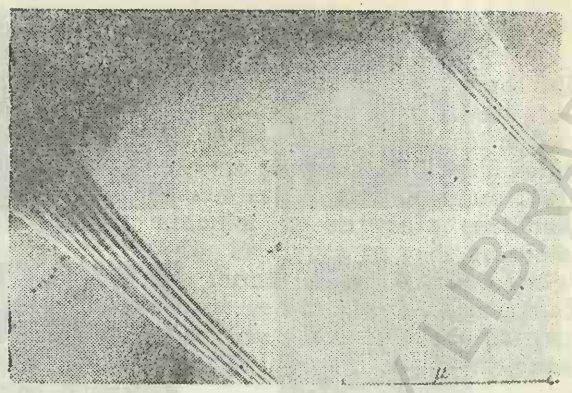


Fig. I.44

În oxidul de nichel, care are o structură antiferomagnetică sub temperatura critică $T_c = 525$ K, cu microscopia Lorentz s-a obținut pentru prima dată imaginea structurii de domenii cu pereții înclinați la 45° așa cum este redat în figura I.44. Domeniile elementare de magnetizare antiferomagnetică au fost prevăzute teoretic, fără a avea un suport experimental.

Trebuie subliniat că metoda microscopiei electronice este adecvată și pentru studiul structurii domeniilor de electrizare în substanțele feroelectrice și antiferoelectrice, așa cum s-a găsit în titanatul de bariu.

3.2.3. Studiul structurilor periodice și al defectelor. Structurile periodice ca planele reticulare pot fi relevate cu ajutorul microscopului electronic dacă la formarea imaginii participă două fascicule electronice coerente provenite de la una și aceeași parte a preparatului studiat, fasciculul direct și fasciculul difractat, și trec prin diafragma de apertură a obiectivului. În cea mai simplă formă imaginea poate releva direct rețeaua cristalină a probei investigate, iar rîndurile sau benzile obținute pe imagine reprezintă proiecțiile planelor reticulare ale cristalului.

Imagini cu rezoluția indirectă a rețelei cristaline se pot obține cu ajutorul a două pelicule subțiri monocristaline suprapuse, rezultînd așa-numitele figuri de moar (fenomenul moiré). Acest mod de lucru permite relevarea structurii periodice a rețelei cristaline chiar și dacă rezoluția microscopului nu este de același ordin cu distanța interplanară, ci mai redusă. Cu ajutorul acestor metode, directă și indirectă, se pot pune în evidență și se pot localiza defectele de rețea, cum ar fi dislocațiile.

O imagine foarte clară a structurii periodice a rețelei cristaline obținută prin metoda directă este redată în figura I.45, pentru o peliculă monocristalină de pirofilită. La o mărire a imaginii de 3.300.000 de ori se văd net delimitate pentru orientarea peliculei în planul (020) benzile paralele, alternativ întunecoase și luminoase, care redau imaginea planelor reticulare distanțate cu 4,45 Å. O imagine similară a fost obținută pentru o peliculă monocristalină de aur cu orientare în planul (111), la o mărire a imaginii de 15.000.000 de ori, planele ato-

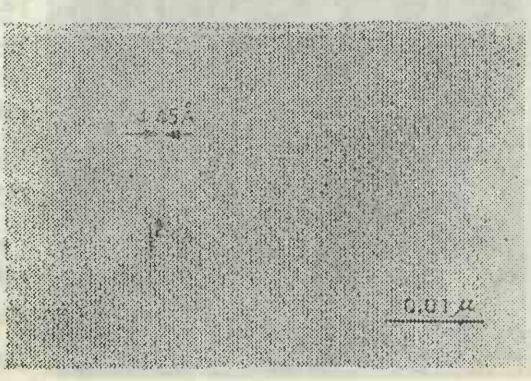


Fig. I.45

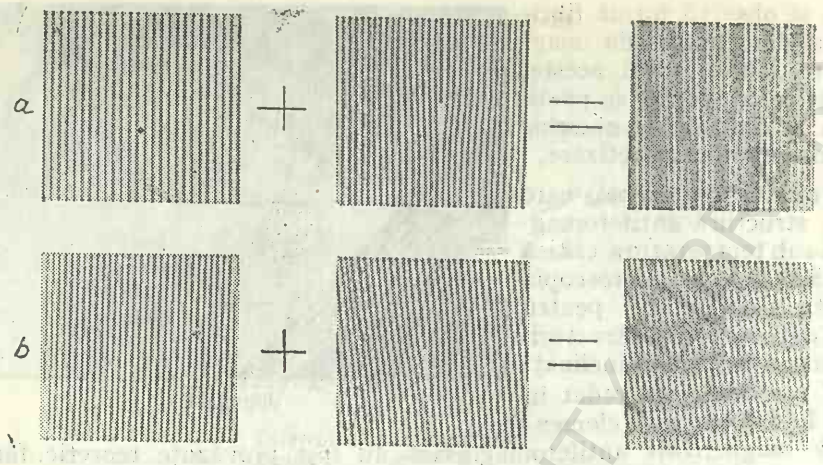


Fig. I.46

mice fiind separate la distanța de 2,25 Å. În planul (220) s-a atins o putere de rezoluție de 1,43 Å.

Prin metoda indirectă, a figurilor de moar, după cum am amintit mai sus, se pot releva structurile periodice și mai cu seamă defectele de rețea, cum sînt dislocațiile liniare în cristale. Să analizăm modul de formare al figurilor de moar într-o schemă optică. Suprapunînd două rețele de difracție caracterizate prin distanțele reticulare d_1 și d_2, în general diferite, dacă una dintre ele are un defect (o linie în plus), așa cum este prezentat în figura I.46, pe imaginea rezultată, ca urmare a fenomenului bătăilor, apare defectul structurii periodice. Perioada structurii rezultate este dată prin relația

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|} \tag{I.39}$$

Folosind acest procedeu, prin suprapunerea paralelă a două pelicule monocristaline una de paladiu și alta de aur (fig. I.47) apar foarte clar în evidență două dislocații liniare. În partea superioară a figurii se vede cum între planele reticulare pătrund pînă la jumătate două plane reticulare noi, încălcînd periodicitatea ideală și distorsionînd rețeaua.

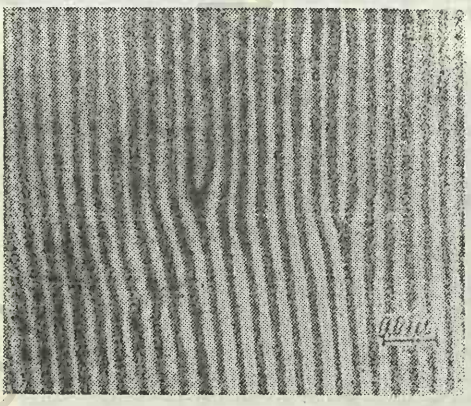


Fig. I.47

Figurile de moar apar dispuse orizontal, dacă rețelele au perioade egale, dar sînt suprapuse neparalel, puțin rotite una față de alta.

3.3. MICROSCOPIA AUTOIONICĂ

Pînă la perfecționarea microscopului electronic pentru ca puterea lui de rezoluție să permită relevarea structurilor periodice și a structurii atomului, microscopul autoionic (inventat de Müller) a fost singurul mijloc cu ajutorul căruia s-au putut releva structurile periodice în corpul solid metalic. Imaginea atomilor în rețeaua cristalină este redată în figura I.48. Punctele luminoase reprezintă poziția atomilor în structura cristalină periodică a unui emiter din aliaj de Pt—Co. Pe figură se vede cu mare claritate periodicitatea rețelei cristaline sub formă de cercuri concentrice formate din puncte luminoase, așa cum apare reprezentarea unui cristal în proiecție orto-sau stereografică. Metoda permite și determinarea poziției atomilor în rețeaua cristalină. Planele reticulare de la care se obține imaginea sînt indicate prin cifre.

Construcția și funcționarea microscopului (sau proiectorului) autoionic se bazează pe autoionizarea atomului liber prin efect tunel în cîmp electric puternic, de ordinul MV/cm. Fenomenul de autoionizare are și alte aplicații, dat fiind faptul că în prezent a devenit posibilă dirijarea cîmpurilor electrice, comparabile ca intensitate cu cele ce acționează între sarcinile electrice la distanțe atomice. În asemenea cîmpuri toate metalele se pot evapora la temperaturi joase sub formă de ioni. Fenomenul de autoionizare se poate aplica în spectrometria de masă în rachetele ionice etc.

Ionii emiși sînt de două feluri: ioni formați din atomii adsorbiți, fenomenul fiind denumit *desorbție în cîmp*, și ionii emiși din atomii de la suprafața emiterului, fenomenul fiind denumit *evaporare în cîmp*.

Cea mai bună rezoluție se realizează în proiectoarele care lucrează cu ioni de heliu la o răcire puternică a emiterului. Heliul se folosește în proiectorul ionic pentru că are energia de ionizare de 24,47 eV. Alte gaze care ar putea fi considerate ca impurități au o energie de ionizare sub 15 eV și, prin urmare ele se vor ioniza la jumătate din valoarea cîmpului, astfel că nu se pun restricții severe de puritate. Ionii de impuritate ajunși pe ecran dau un fond slab luminos, iar emiterul va deveni, după evaporarea cîtorva straturi atomice, liber de orice impurități gazoase adsorbite. Prin înconjurarea proiectorului ionic propriu-zis (a emiterului) cu un lichid refrigerator se realizează o imagine clară pe ecran.

Schema de principiu a proiectorului ionic este redată în figura I.49. Inițial camera proiectorului este vidată, iar ulterior se introduce heliu gazos sub presiune joasă. Atomii de heliu se ionizează în cîmpul emiterului și sînt proiectați cu mare viteză de către cîmpul local al ionilor de la suprafața emiterului, pe ecranul fluorescent. Prin scintilație se obține în proiecție orto- sau stereografică imaginea structurii reticulare periodice. În schemă sînt indicate și unele dintre detaliile constructive ale camerei microscopului.

Fig. I.48

Cu microscopul autoionic se pot studia structurile periodice

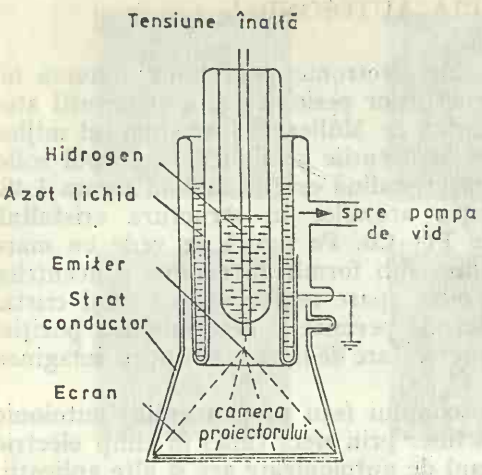


Fig. I.49

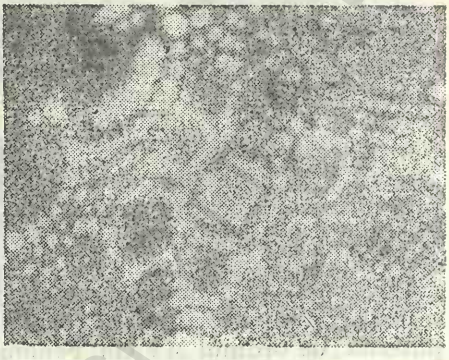


Fig. I.50

ale rețelei cristaline; defectele de structură: dislocațiile, vacanțele, atomii de impuritate și interstițiali. Se poate studia dinamica rețelei cristaline după tratamentul termic la care a fost supus emiterul și procesul de ordonare atomică în aliaje și compuși intermetalici. În figura I.50, este indicată cu săgeată o vacanță în rețeaua cristalină a unui emiter de platină, vacanța reprezentînd un gol în structura periodică. Atomii interstițiali (dispuși între noduri), reprezentați prin aglomerările de puncte luminoase indicate prin săgeți, se văd foarte clar, pe figura I.51, prin faptul că distorsionează rețeaua și măresc intensitatea cîmpului electric local la suprafața unui emiter de wolfram. Mărirea imaginii în proiectorul ionic este de $41 \cdot 10^6$ ori.

Dinamica atomilor în rețeaua cristalină în urma tratamentului termic de călire este redată în figura I.52. Se remarcă o dezordine totală datorită agitației termice. Poziția atomilor în stare complet dezordonată este fixată prin răcire bruscă (sau călire).

Aci sînt prezentate ilustrativ numai cîteva din problemele analizei microstructurale ale corpului solid, care pot fi întîlnite în diverse probleme de cercetare sau de tehnologii moderne, cîmpul lor fiind mult mai extins.

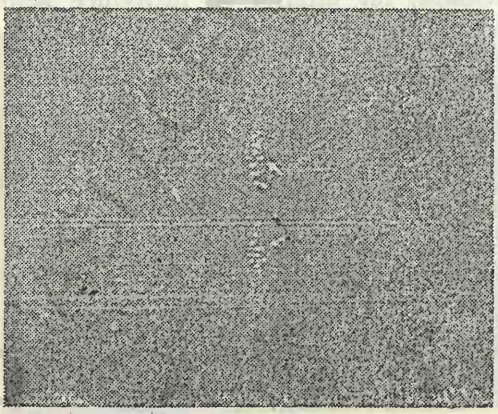


Fig. I.51

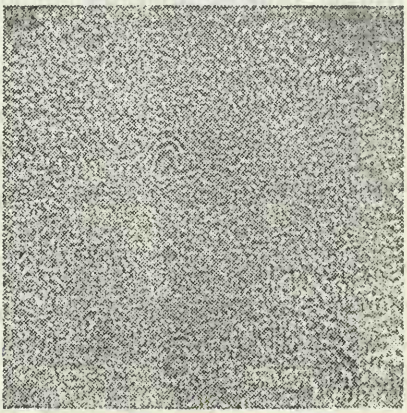


Fig. I.52

4. METODE DIFRACTOMETRICE DE STUDIU A STRUCTURII CORPULUI SOLID

Metodele microscopice de investigare a structurii corpului solid, cu toate performanțele obținute prin puterea mare de rezoluție, sub 1 Å, rămîn totuși în cea mai mare parte metode calitative de studiu, foarte interesante și foarte valoroase din punct de vedere științific și practic. Pentru dezvoltări teoretice sînt necesare metode structurale de analiză care să furnizeze date cantitative precise.

Între metodele cantitative de studiu al stării condensate în general, și al corpului solid în special se numără metodele difractometrice, ca: difractometria de raze X, difractometria de electroni, difractometria de neutroni etc. Este evident că fiecare din aceste metode de studiu și analiză structurală reprezintă în ultimă instanță o disciplină cu un obiect precis conturat și bine determinat. Cu toate acestea, se face tentativa de a oferi un instrument de lucru în acest domeniu, dat fiind faptul că metodele enumerate au multe elemente comune.

4.1. STUDIUL STRUCTURII CORPULUI SOLID CU AJUTORUL RAZELOR X ȘI AL DIFRACȚIEI DE NEUTRONI

Înainte de a dezvolta fenomenul și tehnica difracției de raze X sînt necesare cîteva informații relative la compoziția radiației X, deci cîteva date rezultate din spectroscopia razelor X.

4.1.1. **Spectrul continuu al radiației X.** Radiația X care apare în tuburile Röntgen constă dintr-o mulțime de unde electromagnetice diferite ca lungime de undă. Pentru un anod metalic dat, caracterul spectrului depinde de tensiunea de accelerare aplicată tubului. Electronii emiși de catod, accelerați, bombardînd catodul (anticatodul) sînt frînați și astfel emit o radiație de frînare, care compune spectrul continuu și înnegrește uniform pelicula fotografică pînă la o anumită limită a tensiunii anodice. Peste această limită încep să apară în spectrul maxime foarte înguste și intense, care formează spectrul caracteristic de linii al radiației X, grupate în serii spectrale.

În cazul spectrului continuu, dacă pentru un interval al lungimilor de undă se determină intensitatea corespunzătoare ΔI, atunci raportul

$$\frac{\Delta I}{\Delta \lambda} = I_\lambda, \qquad (I.40)$$

definește *densitatea spectrală* sau densitatea intensității radiației X. Construind dependența $I_\lambda(\lambda)_{\iota=\text{const}}$, pentru diverse tensiuni anodice se obține familia de curbe redată în figura I.53, care formează spectrul continuu de raze X. Din figură se vede că odată cu creșterea tensiunii anodice, spec-

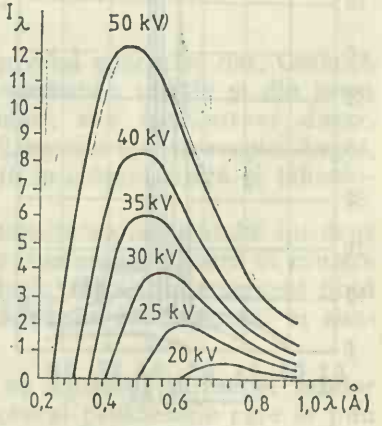


Fig. I.53

trul se deplasează spre valori mici ale lungimii de undă și totodată crește densitatea spectrală și integrală ; deplasarea fiind limitată la o valoare λ_{min}.

Calculul intensității integrale

$$I = \alpha i Z U^2, \qquad (I.41)$$

unde α reprezintă un coeficient de proporționalitate, i — intensitatea curentului în tubul Röntgen, Z numărul de ordine al elementului din care este confecționat catodul (anticatodul), arată că pentru spectrul continuu compoziția spectrală se modifică numai cu tensiunea aplicată tubului și nu depinde de anod. Anodul influențează numai intensitatea spectrului. Această concluzie are importanță practică pentru selectarea materialului din care se confecționează anodul. Pentru tuburile destinate să genereze spectrul continuu, anodul se realizează din Wolfram ($Z = 74$) sau din alt metal cu număr de ordine și punct de topire ridicat.

4.1.2. **Spectrul caracteristic al radiației X primar și secundar.** Așa după cum s-a văzut, în unele condiții de excitare a razelor X caracterul spectrului se modifică radical. Prin relaxarea atomului din starea energetică excitată E_m în starea fundamentală E_n se emite spectrul caracteristic de linii. Aspectul spectrului caracteristic pentru un anod de rhodiu, la diferite tensiuni, este redat în figura I.54. Din figură se vede că pentru tensiuni aplicate tubului Röntgen sub 23,2 kV se obține numai spectrul continuu, iar la tensiuni mai mari pe fondul spectrului continuu apar liniile ce formează spectrul caracteristic. O ridicare a tensiunii anodice peste valorile indicate în figură, determină deplasarea spectrului continuu spre lungimi de undă mici, sau spre pragul său, dar liniile nu-și modifică poziția ci numai își măresc intensitatea, motiv pentru care sînt caracteristice elementului din care este confecționat anodul (anticatodul). Astfel tranziția energetică a atomului între stările $E_m \rightarrow E_n$ este însoțită de emisia unui foton cu energia

$$h\nu = -(E_m - E_n). \qquad (I.42)$$

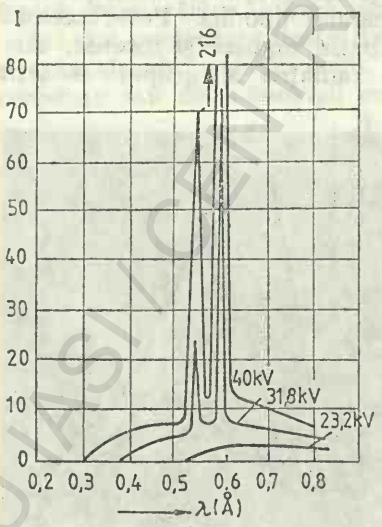


Fig. I.54

Prin urmare, electronii emiși de către filamentul incandescent în tubul Röntgen și accelerați de către diferența de potențial aplicată tubului, pînă la energii de ordinul $10^5 - 10^6$ eV, pătrunzînd în masa anodului (anticatodului) pot fi frînați de către cîmpul electric local, dînd radiația de frînare, sau poate provoca tranziția electronilor în atom între nivelele energetice $E_m \rightarrow E_n$, iar prin relaxarea în starea fundamentală conform cu (I.42) se emite un foton X, corespunzător radiației caracteristice.

Spectrele caracteristice de raze X constau din cîteva linii, grupate în serii, care se deosebesc între ele prin lungimea de undă. În cazul elementelor grele există cinci astfel de serii, care se notează prin K, L, M, N, O în ordinea creșterii lungimii de undă, seria K fiind constituită din unde cu cele mai mici lungimi (sau linii).

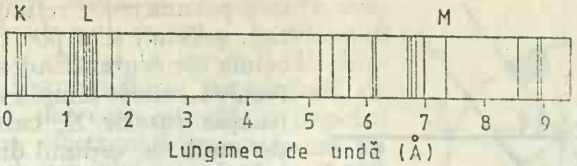


Fig. I.55

Dispunerea a trei serii spectrale de raze X după lungimea de undă este redată în figura I.55 pentru radiația caracteristică a anodului de wolfram.

Spectrele caracteristice ale diferitelor elemente sînt analoge sub aspectul numărului de linii în serie și al dispoziției lor reciproce, dar se deosebesc în privința lungimii de undă. Dependența $\lambda^{-1} = f(Z)$ este liniară pentru toate elementele.

Apariția spectrului caracteristic, a fost explicată inițial, în mod simplu și intuitiv pe baza modelului atomic al lui Bohr. În cadrul acestui model, tranzițiile electronice pot avea loc între orbitele K, L, M, N, O, iar dacă simultan sînt mai mulți atomi excitați, atunci concomitent au loc tranziții între diverse orbite și deci apar seriile spectrale: tranziția $L \rightarrow K$; $M \rightarrow K$; $N \rightarrow K$ ..., generează radiația K_α; L_{β_1}; K_{β_2} ...; grupată în seria K. Dacă tranziția are loc de pe nivelele superioare pe nivelul L, atunci se generează seria L etc. Modelul este evident simplist și incomplet. O sistematizare riguroasă se poate face numai pe baza mecanicii cuantice în cadrul căreia starea energetică a unui electron este caracterizată prin patru numere cuantice; n, l, m_l, m_s fără a mai intra în detalii.

Odată cu emisia radiației primare din spectrul continuu sau din spectrul caracteristic, se poate produce și excitarea fotoelectronilor. Atomii excitați, revenind în starea fundamentală după ce au emis fotoelectronii ca urmare a interacției cu radiația X (de frînare sau caracteristică) emisă, mai emit încă un spectru Röntgen caracteristic, de intensitate mult mai redusă, care formează așa-numita radiație de *fluorescență*, sau *spectrul secundar* de raze X.

O parte din fotoelectronii emiși din punct de vedere energetic satisfac relația

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - E_{leg},$$

unde E_{leg} reprezintă energia de legătură pe nivelul energetic dat. Cealaltă parte a fotoelectronilor emiși nu satisfac o asemenea relație și din acest motiv au fost denumiți *fotoelectroni secundari*, sau *fotoelectroni Auger*. Radiația asociată acestor electroni constituie domeniul spectroscopiei Auger, domeniu de mare interes și cu multiple aplicații în chimie, fizică și tehnologie.

În procesul de propagare al radiației X, intensitatea fasciculului incident prin interacțiune cu substanța este redusă într-o anumită măsură ca urmare a fenomenului de absorbție și respectiv de difuzie, fasciculul emergent fiind difractat. Chiar acest fenomen de difracție joacă rolul fundamental în analiza röntgenostructurală.

4.1.3. **Descifrarea structurii corpului solid cu ajutorul difracției razelor X și de neutroni.** Din punct de vedere structural problemele care se pun constau în determinarea simetriei rețelei cristaline, deci a celulei elementare,

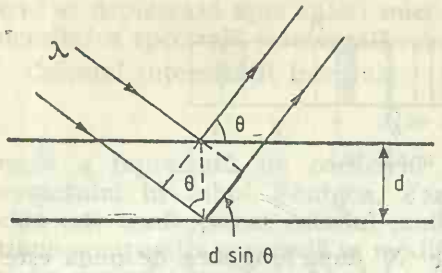


Fig. I.56

și a parametrilor reticulari caracteristici, precum și a poziției atomilor în celula elementară. Aceste probleme se rezolvă relativ simplu cu ajutorul difracției razelor X, care au lungimea de undă de ordinul dimensiunilor liniare ale atomilor, de 1 Å. Radiația cu lungimea de undă mai mare nu poate releva detaliile structurale la un asemenea ordin de mărime.

Planele reticulare ale cristalului au propriatatea de a reflecta radiația X, iar cristalul în ansamblu are proprietatea de a difracta fasciculul incident, constituind pentru el rețeaua de difracție ideală. Direcția fasciculului difractat se determină prin interferența razelor reflectate de către planele atomice. Fasciculul monocromatic de raze X incident are lungimea de undă λ, iar diferența de drum este $2d \sin \theta$, (dacă d este distanța interplanară dintre două plane reticulare) așa cum se poate calcula din figura I.56.

În urma interferenței, razele emergente se vor întări dacă diferența de drum este un multiplu întreg de lungimi de undă $n\lambda$, adică

$$2d \sin \theta = n\lambda, \tag{I.43}$$

ceea ce reprezintă ecuația lui Bragg.

Intensitatea undei difractate depinde de mai mulți factori. În primul rînd de factorul atomic de împrăștiere, pentru că în raport cu lungimea de undă difractată atomul are o anumită configurație și dimensiuni finite. În calculul acestui factor intervine diferența de fază dintre undele împrăștiate de către două puncte P_1 și P_2 situate la distanța $\vec{r}$ unul de altul. În acest sens, fie $\vec{s}_0$ vectorul unitar normal la frontul de undă incident, iar $\vec{s}$ cel al frontului de undă împrăștiat (fig. I.57). Dacă P_1B și P_2A reprezintă proiecțiile vectorului $\vec{r}$ pe direcțiile vectorilor unitari $\vec{s}$ și $\vec{s}_0$, atunci diferența de drum este

$$P_2A - P_1B = \vec{r}\vec{s}_0 - \vec{r}\vec{s} = \vec{r}(\vec{s}_0 - \vec{s}) = \vec{r}\vec{S}, \tag{I.44}$$

unde $\vec{S} = \vec{s}_0 - \vec{s}$ reprezintă vectorul normalei la planul de reflexie al razelor X (fig. I.58) cu modulul $|\vec{S}| = 2 \sin \theta$. Diferența de fază, este dată de produsul dintre $2\pi/\lambda$ și diferența de drum a undelor, adică

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{r}\vec{S}). \tag{I.45}$$

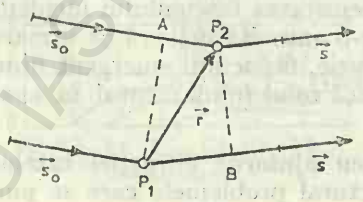


Fig. I.57

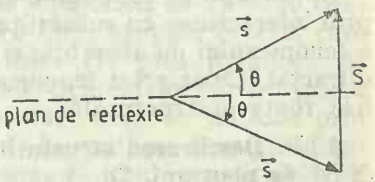


Fig. I.58

4.1.3.1. *Factorul atomic de împrăștiere.* Dacă se consideră atomul raportat la sistemul de coordonate (r, φ) ca în figura I.59, diferența de fază dintre radiația împrăștiată de către o sarcină oarecare situată în punctul (r, φ) și sacrina electronică punctiformă situată în centrul atomului este dată de (I.45). În felul acesta, *raportul dintre amplitudinea undei împrăștiate de către sarcina electrică a fiecărui electron din atomul real și amplitudinea undei împrăștiate de către sarcina electronică presupusă punctiformă în centrul atomului se numește factor atomic de împrăștiere.* Ca urmare a principiului de suprapunere și luînd în considerare diferența de fază, acest factor are expresia

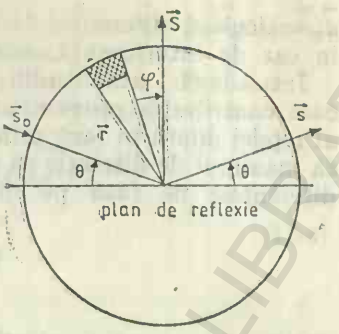


Fig. I.59

$$f = \int \rho(\vec{r})\, e^{i\varphi}\, d\tau = \int \rho(\vec{r})\, e^{\frac{2\pi}{\lambda} i(\vec{r}\vec{S})}\, d\tau, \tag{I.46}$$

unde $\varphi(\vec{r})d\tau$ reprezintă probabilitatea ca electronul din punctul $\vec{r}$ să fie cuprins în elementul de volum $d\tau$. Dacă φ este unghiul dintre $\vec{r}$ și $\vec{S}$, atunci diferența de fază

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{r}\vec{S}) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta\, r \cos\varphi = \mu r \cos\varphi, \quad \mu = 4\pi\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right), \tag{I.47}$$

sarcina electronică fiind distribuită sferic (I.46) ia forma

$$f = \int \rho(\vec{r})\, e^{i\mu r\cos\varphi}\, 2\pi r^2 \sin\varphi\, dr\, d\varphi = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(\vec{r}) \frac{\sin \mu r}{\mu r}\, dr. \tag{I.48}$$

Dacă $U(r)dr = 4\pi r^2 \rho(\vec{r})\, dr$ reprezintă probabilitatea ca electronul să se găsească în stratul sferic dintre r și $r + dr$, (I.48) devine

$$f = \int_0^\infty U(\vec{r}) \frac{\sin \mu r}{\mu r}\, dr. \tag{I.49}$$

Factorul atomic de împrăștiere joacă un rol fundamental în röntgenografie și în difractometrie în general.

Dacă unghiul de alunecare $\theta = 0$, din (I.47) rezultă $\mu = 0$, iar în (I.49) raportul $\sin \mu r/\mu r$ la limită tinde la unitate, astfel încît factorul atomic de împrăștiere devine

$$f = \int_0^\infty U(\vec{r})\, dr = Z, \tag{I.50}$$

adică egal cu numărul sarcinilor electrice negative din atom.

4.1.3.2. *Ecuațiile lui Laue.* Cînd în calea fasciculului incident de raze X se găsește o celulă elementară caracterizată prin vectorii de bază $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$,

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\vec{a}_3$, calculînd diferența de fază pentru undele electromagnetice se obțin, în caz de interferență, ecuațiile lui Laue.

Într-adevăr, amplitudinea undei difractate este maximă în direcția în care contribuția provenită din împrăștierea radiației de către fiecare nod al rețelei diferă în fază printr-un număr întreg de 2π. Prin urmare, pentru ca maximul de difracție să apară, trebuie să fie îndeplinite condițiile pentru diferențele de fază pe direcția translațiilor elementare

$$\varphi_{a_1} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{a}_1\vec{S}) = 2\pi h,$$

$$\varphi_{a_2} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{a}_2\vec{S}) = 2\pi k, \qquad \text{(I.51)}$$

$$\varphi_{a_3} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{a}_3\vec{S}) = 2\pi l.$$

Dacă se notează prin α, β și γ cosinușii directori ai vectorului $\vec{S}$ față de translațiile elementare $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$, și se efectuează operațiile din (I.51), atunci se obțin ecuațiile lui Laue

$$2a_1\alpha \sin\theta = h\lambda,$$

$$2a_2\beta \sin\theta = k\lambda, \qquad \text{(I.52)}$$

$$2a_3\gamma \sin\theta = l\lambda,$$

Aceste relații sînt curent folosite în röntgenografie mai ales la orientarea cristalelor, deci și la determinarea elementelor de simetrie pentru cazul cristalelor opace din punct de vedere optic.

4.1.3.3. *Factorul și amplitudinea de structură.* Așa cum la împrăștierea razelor X pe atomi trebuia luată în considerare forma și dimensiunile finite ale atomului, mai precis distribuția spațială a sarcinii față de o sarcină punctiformă, tot așa la împrăștierea fasciculului de raze X pe o rețea cristalină spațială trebuie luată în considerare distribuția atomilor, ca centri de împrăștiere în spațiu, sau mai exact în celula elementară.

Ecuațiile Bragg (I.43) și Laue (I.52) determină toate reflexiile (*hkl*) posibile pentru o rețea cristalină dată fără a da nici o informație relativ la intensitatea diverselor reflexii, care evident depind de caracteristicile celulei elementare ca: simetria, numărul și dispunerea atomilor în celulă.

Pentru determinarea amplitudinii undei împrăștiate într-o direcție anumită de către toți atomii celulei elementare trebuie determinată amplitudinea de structură și factorul de structură. Astfel, amplitudinea de structură $|F(hkl)|$ pentru o reflexie dată (*hkl*) se definește ca *raportul dintre amplitudinea undei împrăștiate de către rețeaua cristalină și amplitudinea undei împrăștiate de către un electron sau o sarcină punctiformă, la aceeași lungime de undă.*

Prin urmare, însumînd într-o direcție anumită toate undele împrăștiate de către atomii din celula elementară cu luarea în considerare a diferenței lor de fază printr-un factor exponențial, se obține expresia amplitudinii de structură

$$F(hkl) = \sum_j f_j\, e^{i\varphi_j} = \sum_j f_j\, e^{\frac{2\pi}{\lambda} i(\vec{r}_j \vec{S})}, \qquad \text{(I.53)}$$

f_j fiind factorul atomic de împrăştiere al atomului j, $\vec{r}_j = \vec{a}_1 x + \vec{a}_2 y + \vec{a}_3 z$, vectorul de poziţie al atomului j, produsul scalar

$$(\vec{r}_j \vec{S}) = \vec{a}_1 \vec{S} x + \vec{a}_2 \vec{S} y + \vec{a}_3 \vec{S} z = \lambda(hx + ky + lz)$$

pe baza ecuaţiilor Laue (I.52).

În felul acesta (I.53) se poate scrie sub forma

$$F(hkl) = \sum_j f_j \, e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \tag{I.54}$$

iar patratul modulului

$$|F|^2 = [\sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]^2 + [\sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]^2 \tag{I.55}$$

Dacă toţi atomii celulei elementare sînt identici, atunci f_j este constant şi (I.54) se mai poate scrie sub forma

$$F(hkl) = f \mathfrak{S}, \tag{I.56}$$

unde

$$\mathfrak{S} = \sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{I.57}$$

este factorul de structură pentru o reţea cu simetrie determinată. În calcule se lucrează cu partea reală a factorului de structură.

Ca aplicaţie de calcul să considerăm o reţea cubică simplă cu volum centrat avînd coordonatele atomilor [[000]] şi [[1/2 1/2 1/2]]

$$\mathfrak{S} = e^{2\pi i(h0 + k0 + l0)} + e^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} = 1 + \cos \pi(h + k + l) + i \sin \pi(h + k + l).$$

Dacă $h + k + l = 2n$, atunci

$$\mathfrak{S} = 2,$$

iar dacă $h + k + l = 2n + 1$, atunci

$$\mathfrak{S} = 0.$$

Prin urmare, din toate planele reticulare participă la reflexii numai acele plane care întrunesc condiţia ca suma indicilor Miller să fie un număr par, reflexiile de la celelalte plane dau extincţie.

În cazul unei reţele cubice simple cu feţe centrate coordonatele atomilor sînt [[000]]; [[1/2 1/2 0]]C, semicercul cu săgeată însemnînd permutări circulare ale indicilor.

Factorul de structură are expresia

$$\mathfrak{S} = 1 + \cos \pi(h + k) + \cos \pi(k + l) + \cos \pi(h + l),$$

din care se vede regula de extincţie sau de selecţie. Într-adevăr, factorul de structură este diferit de zero dacă simultan indicii Miller sînt numere pare sau numere impare, cosinusul avînd valoarea 1 şi $\mathfrak{S} = 4$.

Dacă unul dintre indicii Miller este număr par şi ceilalţi sînt numere impare, atunci unul din cosinuşi are valoarea $+1$, iar ceilalţi doi -1 şi $\mathfrak{S} = 0$. Prin urmare, planele reticulare care au unul dintre indici număr par şi ceilalţi doi numere impare dau extincţie.

În cazul unei rețele cubice cu volum centrat complexe, spre exemplu pentru compusul intermetalic CuBe factorii atomici de împrăștiere fiind diferiți se calculează amplitudinea de structură

$$\mathcal{F} = F(f_{Cu} + f_{Be}).$$

Luînd atomii de cupru în vîrfurile cubului [[000]] și atomii de beriliu în centrul cubului [[1/2 1/2 1/2]] și factorii atomici de împrăștiere corespunzători $f_{Cu} = Z_{Cu} = 29$, respectiv $f_{Be} = Z_{Be} = 4$, avem

$$F = 29 \cdot 1 + 4 \cos \pi(h + k + l).$$

Dacă suma indicilor Miller este un număr par, $F = 29 + 4 = 33$, iar dacă este un număr impar, $F = 29 - 4 = 25$. Amplitudinea de structură fiind diferită de zero, înseamnă că participă la reflexie toate planele atomice, însă reflexiile provenite de la planele cu suma indicilor Miller număr impar, vor avea intensitatea mai redusă. Liniile respective pe röntgenogramă constituie linii de hiperstructură, ceea ce este caracteristic pentru un compus intermetalic și permite localizarea atomilor în rețea. Cu alte cuvinte, pentru o rețea complexă, în opoziție cu rețeaua simplă, cubică cu volum centrat, participă la reflexie toate planele atomice.

Calculul factorului sau amplitudinii de structură intervine în toate cazurile de analiză structurală cristalină, și în cazurile de analiză structurală magnetică prin difracție de neutroni. Spre deosebire de difracția razelor X, în difracția de neutroni apare împrăștierea pe nucleu și pe momentele magnetice electronice. Factorii de împrăștiere nucleară se notează prin b, iar cei de împrăștiere magnetică ai spinilor electronici prin $\pm p$, în funcție de orientarea paralelă sau antiparalelă a momentelor magnetice de spin, deci în funcție de structura magnetică a rețelei cristaline. Împrăștierea neutronilor termici pe momentele magnetice de spin are loc datorită spinului propriu al neutronului prin intermediul căruia se realizează interacțiunea. Pe seama unei asemenea interacțiuni apare difractograma sau neutronograma din care se poate descifra structura magnetică și valoarea momentului magnetic.

Pentru a exemplifica modul de calcul al amplitudinii de structură magnetică să considerăm o rețea cubică simplă în care celula magnetică nu conservă celula chimică, parametrii celulei magnetice fiind dubli față de cei ai celulei chimice sau cristalografice : $A_1 = 2a_1$; $A_2 = 2a_2$; $A_3 = 2a_3$, așa cum este reprezentată în figura I.60. La împrăștierea nucleară participă toți atomii rețelei considerate, pentru că $b \neq 0$ în toate nodurile [[000]], [[1/2 00]]C, [[1/2 1/2 0]]C și [[1/2 1/2 1/2[]. La împrăștierea magnetică vor contribui atît atomii cu momentele magnetice orientate într-o direcție, în sens pozitiv, pentru care se ia $+p$, cît și momentele magnetice orientate în sens opus, pentru care se ia $-p$. Astfel nodurile cu momentele magnetice orientate în sens pozitiv sînt [[000]]; [[1/2 1/2 0]]C, iar cele cu orientarea în sens negativ [[1/2 0 0]]C și [[1/2 1/2 1/2]].

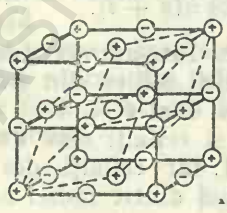


Fig. I.60

Astfel amplitudinea de structură pentru împrăştierea nucleară are expresia

$$F_n = b\left[1 + \cos 2\pi\frac{H}{2} + \cos 2\pi\frac{K}{2} + \cos 2\pi\frac{L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K}{2} + \right.$$
$$\left. + \cos 2\pi\frac{K+L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K+L}{2}\right], \quad (I.58)$$

iar pentru împrăştierea magnetică

$$F_m = p\left[1 - \cos 2\pi\frac{H}{2} - \cos 2\pi\frac{K}{2} - \cos 2\pi\frac{L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K}{2} + \right.$$
$$\left. + \cos 2\pi\frac{K+L}{2} + \cos 2\pi\frac{H+L}{2} - \cos 2\pi\frac{H+K+L}{2}\right], \quad (I.59)$$

Amplitudinea de structură nucleară este diferită de zero pentru valorile pare ale indicilor Miller, iar amplitudinea de structură magnetică, este diferită de zero pentru valorile impare ale indicilor Miller, corespunzătoare celulei magnetice $H = 2h$; $K = 2k$; $L = 2l$.

4.1.4. **Descifrarea structurilor magnetice.** Periodicitatea structurii magnetice sau coincide cu cea cristalografică, sau este mai mare. În primul caz, sau nu se manifestă de loc ordonarea magnetică asupra numărului maximelor de difracţie pe neutronogramă, sau apar maxime suplimentare ca urmare a scăderii simetriei cristalului. Cazul al doilea este legat de apariţia elementului de antitranslaţie ceea ce inevitabil determină apariţia maximelor suplimentare ale împrăştierii magnetice, cu precădere la unghiuri mici, însă numărul lor este redus din cauza extincţiei provenite de la elementele de simetrie ale structurii magnetice.

La structurile feromagnetice coliniare, periodicitatea magnetică coincide cu cea chimică sau cristalografică întotdeauna. Adică pe neutronogramă vor apare numai atîtea maxime cîte rezultă din structura cristalografică. În acest caz intensitatea maximelor se compune din suma intensităţii împrăştierii nucleare şi a celei magnetice.

Din maximele împrăştierii nucleare se determină parametrii structurali cristalografici ca şi din difracţia razelor X sau a electronilor. Stabilirea structurii magnetice la asemenea sisteme se poate face numai după analiza sub acţiunea cîmpului magnetic sau a temperaturii, sau cu neutroni termici polarizaţi. Un tablou similar apare în cazul substanţelor antiferomagnetice sau feromagnetice cu structură de spin mai complicată în care ordonarea magnetică nu duce la o modificare a legii de extincţie. Neconservarea celulei chimice sau cristalografice şi coborîrea simetriei determină apariţia unor maxime suplimentare ale împrăştierii magnetice. Acestea apar în locurile unde lipseşte împrăştierea coerentă nucleară din cauza extincţiilor sistematice ale împrăştierii nucleare, sau la unghiuri mici.

Un exemplu este relevant în acest sens: într-o reţea simplă cubică cu volum centrat la apariţia ordinii magnetice legea de exctincţie pentru reflexiile magnetice $h + k + l = 2n$ ca rezultat al orientării antiparalele a momentelor magnetice se schimbă în $h + k + l = 2n + 1$. Drept rezultat pe neutronogramă apar toate reflexiile posibile, dar la suma pară a indicilor Miller apar reflexiile împrăştierii nucleare (care caracterizează

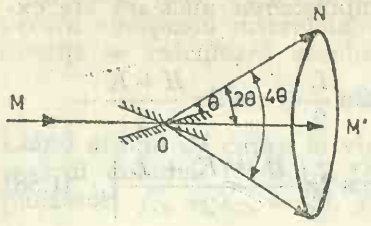


Fig. I.61

celula din punct de vedere cristalografic) iar la suma impară reflexiile împrăștierii magnetice.

În cazul substanțelor ferimagnetice, pentru că p nu este același pentru toți atomii magnetici, nu se poate da factor comun și amplitudinea de structură magnetică nu se anulează acolo unde se anulează pentru antiferomagnetic, dar valoarea ei este proporțională cu $|p_1 - p_2|$ (față de $p_1 + p_2$ pentru reflexiile magnetice obișnuite) și relevarea experimentală a structurii, a unor asemenea maxime nu reușește întotdeauna.

În cazul structurilor magnetice spirale împrăștierea neutronilor se concentrează în doi sateliți dispuși simetric față de reflexiile nucleare.

După identificarea structurii magnetice pe baza reflexiilor din neutronogramă, se determină orientarea relativă și valoarea momentelor magnetice, prin analiza intensității reflexiilor, care depinde de orientarea reciprocă a momentelor magnetice în celula elementară. După această analiză a tabloului de difracție devine posibilă determinarea factorului de împrăștiere magnetică p și prin ea se poate determina numărul cuantic efectiv de spin S, legat de momentul magnetic efectiv și de factorul de formă.

4.1.5. **Descifrarea spectrelor de raze X.** În studiul structural cu raze X a corpului solid probele de investigat pot interveni atît sub formă monocristalină, cît și sub formă policristalină. Cel mai frecvent însă se studiază probele policristaline, metoda fiind cunoscută sub denumirea de *röntgenografia pulberilor*.

La incidența unui fascicul monocromatic de raze X pe o granulă monocristalină se ia în considerare unul dintre sistemele de plane (hkl) care formează unghiul θ cu direcția fasciculului incident, în acord cu relația Bragg (I.43). Drept rezultat se obține raza reflectată ON, care formează unghiul 2θ cu fasciculul incident (fig. I.61). Fixînd pe peliculă raza reflectată se obține un punct. Rotind continuu planul de reflexie (hkl) în jurul fasciculului incident, θ rămînînd constant, se va roti și raza reflectată formînd în spațiu un con, iar pe pelicula fotografică intersecția conului dă un cerc.

Într-un policristal rotația se realizează de la sine, dat fiind numărul foarte mare de cristalite ce-l conține. Ca urmare, la incidența fasciculului de raze X monocromatice, cu policristalul se obține figura de difracție sub forma sistemului de conuri coaxiale, fiecare con corespunzînd unui sistem determinat de plane reticulare paralele (hkl). Conurile sînt continue și distincte dacă dimensiunile cristalului sînt cuprinse între 10^{-5}—10^{-3} cm și sînt punctuale pentru dimensiuni mai mari de 10^{-3} cm. Röntgenogramele unor probe policristaline sînt arătate în figura I.62. Sistemul de linii curbe rezultate pe röntgenog ra-

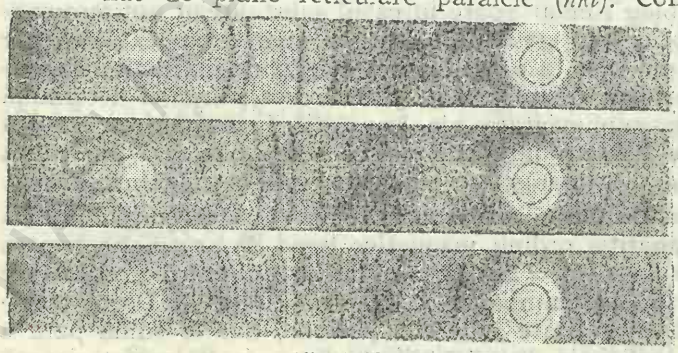


Fig. I.62

mă provine de la intersecția familiei de conuri cu pelicula fotografică fixată pe interiorul camerei cilindrice de difracție, așa cum se poate urmări în figura I.63. Pe axa cilindrului se fixează proba, o baghetă subțire din sticlă pe care cu un adeziv ușor se fixează pulberea substanței de investigat. Pentru a mări eficiența, bagheta cilindrică cu proba este supusă unei mișcări de rotație și astfel timpul de expunere este mult redus.

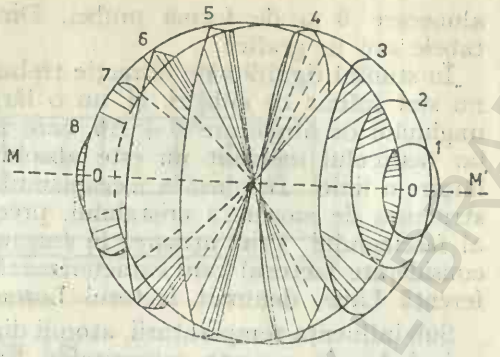


Fig. I.63

Numărul liniilor de interferență pe röntgenogramă depinde de lungimea de undă a radiației X utilizate, de simetria și dimensiunile celulei elementare. Ca exemplu fie o celulă cubică simplă cu $a = 2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm și radiația caracteristică a anodului de cobalt cu $\lambda_{Co} = 1{,}789 \cdot 10^{-8}$ cm. Înlocuind distanța interplanară (I.29) în relația Bragg (I.43) se obține expresia

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left(\frac{2a}{\lambda} \sin \theta\right)^2 = \left(\frac{2 \cdot 2{,}86 \cdot 10^{-8}}{1{,}789 \cdot 10^{-8}} \times 1\right)^2 \approx 11, \qquad \text{(I.60)}$$

pentru că $\sin \theta \leqslant 1$. Pentru a determina numărul maxim de linii ce pot apare pe röntgenogramă, fără a lua în considerare extincțiile sistematice determinate de factorul sau amplitudinea de structură, trebuie ca suma pătratelor indicilor Miller să nu depășească valoarea 11; deci la reflexie pot participa următoarele plane

(hkl)	(100)	(010) (001)	(110)	(011) (101)	(111)	(200) (020) (002)	(210) (120)	(211)	(220)	(300)	(310)
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10		

La o altă lungime de undă se obțin mai multe sau mai puține linii. La cristale cu simetrie cubică toate planele pentru care suma pătratelor indicilor Miller este aceeași, sînt echivalente, și deci toate șase planele (100); (010); (001); $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ $(00\bar{1})$ reflectă radiația X incidentă sub același unghi θ și dau o singură linie de interferență, sau de difracție pe röntgenogramă, aceasta fiind mai intensă.

Dacă simetria celulei elementare este mai scăzută, atunci numărul liniilor pe röntgenogramă crește. Numărul mare sau mic al liniilor pe röntgenogramă este un indiciu valoros pentru descifrarea structurii cristaline sau a röntgenogramelor.

4.1.5.1. *Intensitatea liniilor spectrale.* După cum s-a văzut, intensitatea liniilor pe röntgenogramă este determinată de factorul sau amplitudinea de structură care precizează regula de extincție sistematică, precum și de numărul planelor reticulare echivalente luate în considerare prin factorul de repetare j_{hkl}. O parte din radiația X incidentă este absorbită în probă, și cu atît intensitatea liniei spectrale este mai redusă, acest fapt fiind considerat în factorul de absorbție $A(\mu)$. În metoda pulberilor calculul factorului de absorbție se face dificil, întrucît el depinde de unghiul de

alunecare θ și de forma probei. Din acest motiv valoarea lui se dă în tabele sau în grafice.

În studiul figurilor de difracție trebuie avut în vedere și faptul că liniile nu sînt infinit de subțiri, ci au o lărgime finită determinată de variația unghiului de alunecare $\theta + \Delta\theta$, care nu are o valoare strict determinată, iar fasciculul incident nu este absolut monocromatic, ceea ce duce la o lărgire a liniei. În plus, la mecanismul de lărgire a liniei mai contribuie și structura de mozaic a cristalului, precum și lipsa unui paralelism perfect al fasciculului. Prin urmare, în formula intensității liniei trebuie luat în considerare factorul care caracterizează absența condițiilor ideale de interferență Laue, denumit factorul Lorentz $L(\theta) = (\sin^2\theta \cos\theta)^{-1}$.

Sub influența temperaturii, atomii din nodurile rețelei cristaline oscilează, reducînd prin aceasta intensitatea liniei în comparație cu starea de la zero absolut. Factorul $W = I_m I_0^{-1}$ care arată de cîte ori se micșorează intensitatea liniei de interferență la o temperatură dată față de starea de zero se numește factor termic.

$$W = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right], \quad B = \frac{8\pi}{3}\langle u\rangle,$$

$\langle u\rangle$ fiind deplasarea pătratică medie a nodurilor rețelei față de poziția de echilibru.

Luînd în considerare toți acești factori ce atenuează intensitatea liniei de interferență pe lîngă cei de ordin geometric, se poate scrie relația

$$I_{hkl} = k\,L(\theta)\,j_{hkl}\,A(\mu)\cdot W\cdot |\mathcal{F}|^2, \tag{I.61}$$

care exprimă intensitatea integrală a liniilor de interferență sau de difracție din spectrul de raze X. Pe baza determinărilor de intensitate se poate stabili poziția sau coordonatele atomilor în celula elementară și deci distanța dintre ei, ceea ce reprezintă un sistem de parametri structurali importanți în numeroase probleme de fizică, precum valoarea și orientarea momentelor magnetice în celula elementară din spectrele difracției de neutroni.

4.1.5.2. *Metoda grafică de indexare a röntgenogramelor.* Oricare metodă de descifrare sau de indexare a röntgenogramelor necesită mai întîi determinarea unghiului de alunecare θ, pentru fiecare linie de interferență sau de difracție și a distanței interplanare d_{hkl} și numai după aceste determinări se pot calcula parametrii liniari și unghiulari ai celulei elementare și indicii Miller *(hkl)* ai planelor de reflexie. În acest sens, descriem mai jos modul de determinare a distanței interplanare.

În difractometrie pe spectru sînt indicate și valorile unghiulare în dreptul maximelor de difracție și citirea se face direct atît pentru poziția unghiulară cît și pentru intensitatea liniei. Datele obținute se introduc în calculatorul electronic, care este programat pentru toate tipurile de simetrie și se obțin rapid și precis toți parametrii necesari. Problema este mai complicată în cazul Debye-Scherrer-gramelor în care se cunosc numai două poziții unghiulare, inițial, trebuind determinate celelalte. Cum această metodă de lucru este mai răspîndită, vom descrie mai în detaliu această metodă.

Pentru determinarea distanței interplanare se măsoară distanțele în milimetri dintre perechi de linii simetrice cu ajutorul cărora se găsește valoarea unghiurilor de alunecare Bragg, θ. Din relația Bragg (I.43) se determină apoi distanța interplanară d_{hkl} pentru familia de plane care provoacă apariția liniilor.

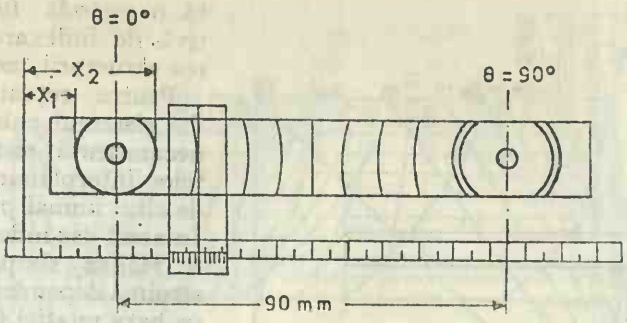


Fig. I.64

Distanţa dintre linii se măsoară comod cu un dispozitiv numit negatoscop, care permite citirea peliculei fotografice în transparenţă şi măsurarea cu ajutorul unei rigle cu vernier distanţele dintre linii, aşa cum este arătat în figura I.64. Valorile astfel obţinute se trec într-o tabelă (Tabela I.3). Dependenţa unghiului de difracţie θ de distanţa măsurată S între linii este arătată în figura I.65, astfel că $4\theta = SR^{-1}$.

Tabela I.3

numărul liniei	x_1	x_2	Control x_1+x_2	Lungimea arcului $S=x_2-x_1$	Corecţia $\frac{p}{100}S$	Lungimea arcului corectată S'	$\theta=\frac{S'}{2}$	$\sin\theta$	$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta}$	$Q=\frac{1}{d^2}$	hkl

De regulă R şi S se măsoară în milimetri, apoi se determină poziţia punctelor corespunzătoare unghiurilor 0° şi 90°, pentru care se ia o pereche de linii simetrice faţă de fiecare orificiu din peliculă şi se împarte la doi suma valorilor coordonatelor pentru fiecare pereche. Distanţa dintre punctele de 0° şi 90° trebuie să fie 90 mm pentru camera Debye-Scherrer cu diametrul de 57,26 mm şi 180 mm pentru camera cu diametrul 114,6 mm. Dacă distanţa diferă de 90 mm cu p%, atunci fiecare valoare S se corectează cu $Sp/100$, şi deci

$$\theta = \left(\frac{180}{\pi} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{\pi}{180}\right) S' = \frac{S'}{4} \text{ grade.}$$

Celelalte coloane ale tabelului sînt necesare pentru calcularea distanţei interplanare d.

Aceste elemente determinate sînt necesare mai multor metode de indexare cunoscute, şi la fel ca şi în cazul difractometriei, pot constitui date de intrare în calculatorul electronic, care poate furniza parametrii structurali căutaţi pe baza programelor din memoria calculatorului.

În lipsa calculatorului, pentru reţelele cristaline cu simetrie ridicată exis-

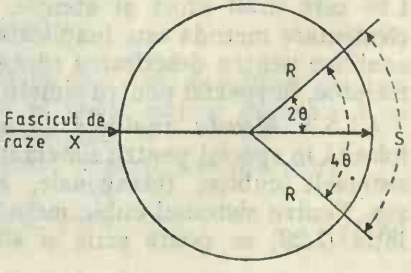


Fig. I.65

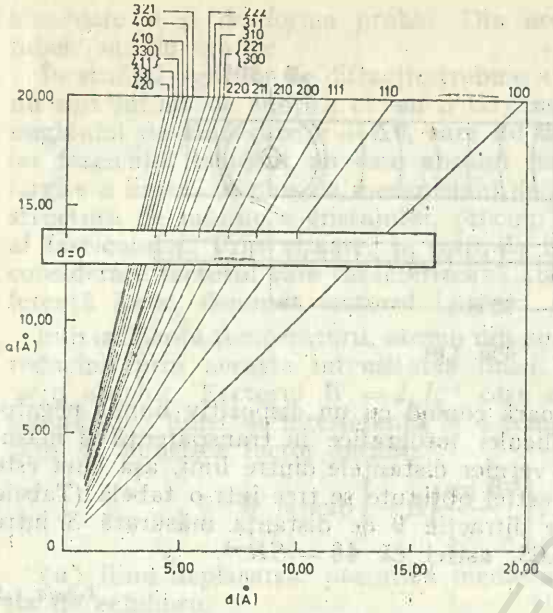


Fig. I.66

tă o metodă foarte expeditivă de indexare și descifrarea structurii, metoda grafică.

Pentru rețeaua cristalină din sistemul cubic cu celula necunoscută, sistemul distanțelor interplanare diferă unul de altul numai prin proporții. În acest caz indexarea se poate realiza simplu prin construirea dependenței $a_1 = f(d)$ pe baza relației (I.29), pentru toate valorile posibile a (de exemplu între 0 și 20 Å) și pentru toate combinațiile h, k, l (fig. I.66). Din grafic, cu ajutorul unei rigle gradate în aceeași scară ca și axa absciselor, pe care sînt trecute toate valorile determinate experimental pentru d_{hkl} din tabela I.3 se pot determina indicii Miller (hkl) cînd liniile corespunzătoare distanțelor interplanare de pe riglă se suprapun peste dreptele graficului. În dreptul riglei pe axa ordonatelor se citește valoarea parametrului a_1.

Pentru rețeaua tetragonală cu celula necunoscută prin logaritmarea relației pentru distanța interplanară (I.30) rezultă

$$2 \lg d_{hkl} = 2 \lg a_1 - \lg \left[(h^2 + k^2) + l^2 \frac{1}{a_3^2/a_1^2} \right]. \qquad \text{(I.62)}$$

Dacă $a_1 = 1$, $\lg a_1 = 0$ și (I.62) devine

$$2 \lg d_{hkl} = -\lg [(h^2 + k^2) + l^2 C^{-2}], \; C = a_3/a_1 \qquad \text{(I.63)}$$

În acest caz graficul va reda dependența $C = f(\lg d)$ pentru toate combinațiile h, k, l (fig. I.67). După obținerea raportului C, valoarea se înlocuiește în (I.30) împreună cu valorile distanțelor interplanare d_{hkl}, și cu valorile indicilor $hk0$, rezultînd astfel parametrul a_1. Înlocuind în mod analog în (I.30) valorile d_{00l} și indicii $00l$, rezultă valoarea parametrului a_3.

Întrucît relația (I.63) este neliniară, construcția graficului din figura I.66 cere mult efort și atenție. Pentru simetriile mai joase ale celulelor elementare metoda este inaplicabilă. Din acest motiv s-au elaborat metode analitice pentru descifrarea röntgenogramelor în spațiul direct și în spațiul reciproc, în special pentru simetriile cele mai joase: monoclinică și triclinică.

4.1.5.3. *Metoda analitică de indexare a röntgenogramelor.* Metoda este folosită în special pentru sistemul rombic, dar se aplică cu succes și pentru sistemele cubice, tetragonale, hexagonale etc. așa cum s-a amintit mai sus. Pentru sistemul cubic metoda este deosebit de simplă, în sensul că relația (I.29) se poate scrie și sub forma

$$(h^2 + k^2 + l^2)\, d_{hkl}^2 = a_1^2 \qquad \text{(I.64)}$$

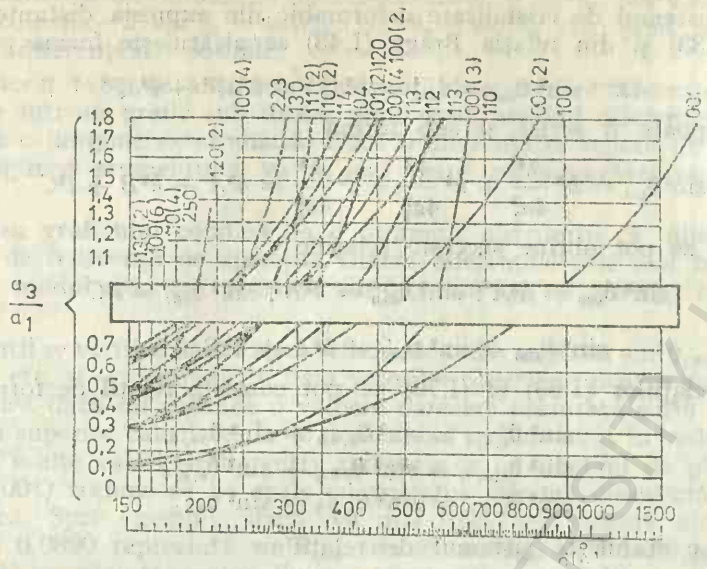


Fig. I.67

Prin faptul că indicii h, k, l sînt numere întregi, distanţele interplanare obţinute din röntgenograme, ridicate la patrat, d^2, se pot înmulţi succesiv cu numerele întregi 1; 2; 3; .... Dacă toate produsele vor avea aceeaşi valoare, atunci planelor reticulare li se pot atribui indicii corespunzători. Concret, fie $Sd^2_{hkl} = a^2$, unde $S = h^2 + k^2 + l^2$, atunci

$$1 \cdot d^2_{100} = a_1^2 \quad \text{fiindcă} \quad 1 = 1^2 + 0^2 + 0^2,$$
$$2 \cdot d^2_{110} = a_1^2 \quad \text{,,} \quad 2 = 1^2 + 1^2 + 0^2,$$
$$3 \cdot d^2_{111} = a_1^2 \quad \text{,,} \quad 3 = 1^2 + 1^2 + 1^2,$$
$$4 \cdot d^2_{200} = a_1^2 \quad \text{,,} \quad 4 = 2^2 + 0^2 + 0^2 \text{ etc.}$$

După cum s-a mai spus, unele valori $h^2 + k^2 + l^2$ pot lipsi din cauza extincţiilor sistematice, sau pur întîmplător; datorită deosebirilor de simetrie. În afară de aceasta un sistem de numere întregi ca 7; 15; 23 etc. şi în general numere de forma $4q(8^r + 7)$ nu pot fi exprimate ca suma patratelor a trei numere întregi. Valorile posibile într-un anumit interval pentru S sînt date în tabele.

Analog sistemului cubic, pentru sistemul tetragonal relaţia (I.30) pentru $l = 0$ devine

$$d^2_{hk0} = a_1^2 (h^2 + k^2)^{-1} \tag{I.65}$$

şi deci pentru planele $(hk0)$ se procedează ca mai sus, rezultînd parametrul a_1. După determinarea lui, din (I.30) se poate obţine valoarea a_2 şi deci toţi indicii reflexiilor de pe röntgenogramă.

În cazul sistemului hexagonal, din (I.31) pentru $l = 0$ rezultă

$$d^2_{hk0} = \frac{3}{4} a_1^2 (h^2 + hk + k^2)^{-1} \tag{I.66}$$

din care în mod analog se poate determina a_1, şi apoi din (I.31) a_3.

Pentru sistemul de cristalizare ortorombic din expresia distanței interplanare (I.33) și din relația Bragg (I.43) se alcătuiește forma patratică

$$4\lambda^{-2}\sin^2\theta_{hkl} = d_{hkl}^{-2} = h^2a_1^{-2} + k^2a_2^{-2} + l^2a_3^{-2} \qquad (I.67)$$

care mai poate fi scrisă și sub forma

$$\sin^2\theta_{hkl} = h^2\frac{\lambda^2}{4a_1^2} + k^2\frac{\lambda^2}{4a_2^2} + l^2\frac{\lambda^2}{4a_3^2} = h^2A + k^2B + l^2C \qquad (I.68)$$

Din (I.68) se pot obține succesiv relațiile

$$\sin^2\theta_{h00} = h^2A\ ;\ \sin^2\theta_{0k0} = k^2B\ ;\ \sin^2\theta_{00l} = l^2C \qquad (I.69)$$

și deci

$$\sin^2\theta_{h00} + \sin^2\theta_{0k0} = h^2A + k^2B,\ \text{etc.} \qquad (I.70)$$

Pe baza relațiilor (I.69) și (I.70) se pot construi relații de forma

$$\begin{aligned}\sin^2\theta_{h_1k_10} &= \sin^2\theta_{h_100} + \sin^2\theta_{0k_10},\\ \sin^2\theta_{h_1k_1l_1} &= \sin^2\theta_{00l_1} + \sin^2\theta_{h_1k_10}\\ \sin^2\theta_{h_10l_1} &= \sin^2\theta_{h_100} + \sin^2\theta_{00l_1}\end{aligned} \qquad (I.71)$$

din care se stabilește sistemul de relații

$$\begin{aligned}\sin^2\theta_{0k_10} &= \sin^2\theta_{h_1k_10} - \sin^2\theta_{h_100},\\ \sin^2\theta_{00l_1} &= \sin^2\theta_{h_1k_1l_1} - \sin^2\theta_{h_1k_10},\end{aligned} \qquad (I.72)$$

sau

$$\sin^2\theta_{00l_1} = \sin^2\theta_{h_2k_2l_1} - \sin^2\theta_{h_2k_20},$$

și alte relații analoge.

Metoda a fost elaborată de către Hesse și Lipson și se bazează pe faptul că dacă pentru ecuațiile formate mai sus (I.71) și (I.72), sau altele de tipul lor, se folosesc toate combinațiile valorilor $\sin^2\theta$, atunci cele mai frecvente valori vor fi pentru reflexiile de la planele $(h00)$; $(0k0)$; $(00l)$.

Pentru ilustrarea metodei se consideră seria valorilor experimentale, pentru un compus cu structura marcasitei, date în primele două coloane ale tabelei I.4. Din aceste valori se alcătuiesc diferențele $\Delta\sin^2\theta$ în coloana

Tabela 1.4

Nr. linie	$\sin^2\theta$	$\Delta\sin^2\theta$								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,0865									
2	0,1396	0531								
3	0,1406	0541	0010							
4	0,1755	0890	0359	0349						
5	0,1912	1047	0516	0506	0157					
6	0,2413	1548	1017	1007	0658	0501				
7	0,2804	1935	1408	1398	1049	0892	0391			
8	0,3308	2443	1912	1902	1553	1396	0895	0504		
9	0,3460	2595	2064	2054	1705	1548	1047	0656	0152	
10	0,3564	2699	2168	2158	1809	1652	1151	0760	0256	0104
11	0,3658	2793	2262	2252	1903	1746	1245	0854	0350	0198
12	0,4031	3166	2635	2625	2276	2119	1618	1227	0723	0571
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

numerotată —1 dispunîndu-se diferențele $\sin^2\theta_2 - \sin^2\theta_1$, $\sin^2\theta_3 - \sin^2\theta_1$ etc., iar în coloana—2 $\sin^2\theta_3 - \sin^2\theta_2$; $\sin^2\theta_4 - \sin^2\theta_2$ etc. pînă la obținerea tuturor diferențelor posibile.

Din acest tabel se analizează frecvența de apariție a diferențelor, dispunîndu-le într-un grafic sub forma unui gard, ataşînd diferențelor un segment de o lungime determinată. Dacă o diferență se repetă de mai multe ori, lungimea segmentului va fi mai mare, corespunzător numărului de apariții.

Analiza graficului conduce la o anumită distribuție a diferențelor în funcție de frecvența de apariție. Dintre diferențele cele mai frecvente se aleg în modul cel mai potrivit $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{010}$ şi $\sin^2\theta_{001}$ în acord cu (I.72).

Mai întîi se verifică dacă există reflexii de ordin superior $\sin^2\theta_{100}$; $\sin^2\theta_{200}$; $\sin^2\theta_{300}$ etc. şi se compară cu lista valorilor observate pentru $\sin^2\theta$, pentru a se vedea dacă nu coincide o valoare oarecare măsurată $\sin^2\theta$ cu valorile de ordin superior calculate. În al doilea rînd trebuie avut în vedere că una sau mai multe valori $\sin^2\theta$ pentru reflexiile de la sistemul de plane (100); (010); (001) trebuie să fie egale cu valoarea minimă observată sau chiar mai mică. Spre exemplu, dacă cea mai frecventă valoare din cele date mai sus 0,0890 reprezintă $\sin^2\theta_{100}$, atunci $\sin^2\theta_{200} = 2^2 \sin^2\theta_{100} = 0{,}3560$. În tabelă se găseşte pentru linia a zecea valoarea $\sin^2\theta_{10} = 0{,}3564$, deci alegerea se poate considera acceptabilă. Dacă valoarea 0,0350 din coloanele de diferențe apare de patru ori şi se alege ca $\sin^2\theta_{010}$, atunci $\sin^2\theta_{020} = 2^2\sin^2\theta_{010} = 0{,}1400$.

Cum însă valoarea 0,1396 se întîlneşte în coloanele de diferențe de cinci ori şi în plus, în tabelă pentru linia a doua $\sin^2\theta_2 = 0{,}1396$, alegerea este bună. Cu aceste valori se pot calcula acum altele de forma $\sin^2\theta_{hk0}$ pentru diferiți h şi k rezultînd

$$\sin^2\theta_{100} = 0{,}0890\,;\ \sin^2\theta_{200} = \sin^2\theta_{10} = 0{,}3564,$$

iar în tabelă se află 0,3560.

$$\sin^2\theta_{100} = 0{,}0350\,;\ \sin^2\theta_{020} = \sin^2\theta_2 = 0{,}1396,$$

iar în tabelă se află 0,1400.

$$\sin^2\theta_{110} = \sin^2\theta_{100} + \sin^2\theta_{010} = 0{,}1240,$$
$$\sin^2\theta_{220} = \sin^2\theta_{200} + \sin^2\theta_{020} = 0{,}4960 \text{ etc.}$$

Cea mai mică valoare experimentală $\sin^2\theta_1 = 0{,}0865$ încă nu este explicată. Pentru că ea nu se găseşte printre diferențele mai frecvent apărute, este improbabil ca ea să fie egală cu $\sin^2\theta_{001}$, dar ea poate fi egală cu $\sin^2\theta_{011}$. Pe baza acestei ipoteze se poate calcula $\sin^2\theta_{001}$, fiindcă

$$\sin^2\theta_{001} = \sin^2\theta_{011} - \sin^2\theta_{010} = 0{,}0515$$

şi se găseşte de patru ori în coloanele de diferențe.

Valorile găsite pentru $\sin^2\theta_{100} = 0{,}0890$; $\sin^2\theta_{010} = 0{,}0350$ şi $\sin^2\theta_{001} = 0{,}0515$ dacă sînt folosite pentru determinarea celorlalte valori $\sin^2\theta_{hkl}$ se pot indexa toate liniile $\sin^2\theta$ date în coloana cu valori experimentale, şi deci constituie o confirmare a corectitudinii procedeului. După indexarea liniilor experimentale, din (I.33) se pot determina valorile translațiilor elementare a_1, a_2 şi a_3.

4.1.5.4. *Metoda rețelei inverse de indexare a röntgenogramelor.* Metodele de indexare a röntgenogramelor descrise mai sus, chiar dacă ar putea fi aplicate în cazul simetriilor ca singonia monoclinică și triclinică, sînt anevoioase și improprii: metoda rețelei inverse este generală și se aplică cu mult succes în cazul sistemelor cu simetrie joasă și în plus descrierea metodei reprezintă o primă aplicație a noțiunii de rețea inversă introdusă.

Vectorul rețelei inverse (I.20) mai poate fi scris și sub forma:

$$\vec{b}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = k\vec{b}_{100} + k\vec{b}_{010} + l\vec{b}_{001}, \qquad (I.73)$$

iar metoda de indexare a röntgenogramelor se bazează pe faptul că fiecare linie de difracție sau de interferență de pe difractogramă sau röntgenogramă corespunde unui vector din spațiul reciproc. Metoda a fost elaborată de Ito (1948).

Alegînd trei vectori necoplanari în spațiul reciproc se determină translațiile elementare ale rețelei, iar alți trei vectori determină unghiurile dintre ele, ceea ce reclamă alegerea a șase linii potrivite pe röntgenogramă. Alegerea celulei elementare potrivite face posibilă indexarea tuturor liniilor de pe difractogramă. În cazul simetriei cristaline necunoscute, metoda Ito permite relativ simplu indexarea röntgenogramei și în special cînd cristalul aparține sistemelor cu simetrie joasă monoclinică și triclinică. În aplicarea metodei se verifică mai întîi apartenența cristalului la tipul de simetrie, apoi se procedează la descifrarea spectrului.

Relația dintre vectorul $\vec{b}_{hkl}$ și parametrii rețelei inverse b_1, b_2, b_3, β_{12}, β_{13} și β_{23} este de forma

$$b_{hkl}^2 = h^2b_1^2 + k^2b_2^2 + l^2b_3^2 =$$
$$= 2(hkb_1\,b_2\cos\beta_{12} + klb_2\,b_3\cos\beta_{23} + lhb_3\,b_1\cos\beta_{13}) \qquad (I.74)$$

Pentru că această mărime intervine frecvent în aplicarea metodei, se utilizează notația curentă

$$Q_{hkl} = b_{hkl}^2 = d_{hkl}^{-2} = 4\lambda^{-2}\sin^2\theta_{hkl} \qquad (I.75)$$

Relativ la trecerea de la d_{hkl} la Q_{hkl} sînt alcătuite tabele pentru a facilita manipularea datelor experimentale, dar cum indicii Miller nu sînt cunoscuți aprioric, valorile în tabelă se dispun în ordine crescătoare.

Pentru determinarea translațiilor elementare ale rețelei inverse se aleg trei vectori necoplanari arbitrari, corespunzători la trei linii de interferență. Cu cît modulul vectorilor va fi mai mic, cu atît probabilitatea de a determina parametrii celulei primitive este mai mare. În felul acesta pentru descifrarea röntgenogramei se aleg din tabelă, ca vectori de bază ai spațiului reciproc, trei valori Q, mici, apoi se verifică necoplanaritatea vectorilor, și dacă ei corespund celulei primitive.

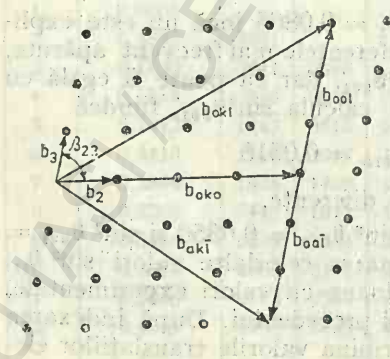


Fig. I.68

Pentru determinarea unghiurilor dintre vectorii de bază $\vec{b}_i (i = 1, 2, 3)$ se consideră rețeaua inversă bidimensională redată în figura I.68, din care se vede că vectorul $\vec{b}_{0kl}$ se poate descompune în suma

$$\vec{b}_{0kl} = \vec{b}_{0k0} + \vec{b}_{00l} = k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \qquad (I.76)$$

Lungimea vectorului rezultă din relația

$$b_{0kl}^2 = k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2klb_2 b_3 \cos \beta_{23}, \tag{I.77}$$

care se mai poate scrie în funcție de Q

$$Q_{0kl} = k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001} + 2klb_2 b_3 \cos \beta_{23}, \tag{I.78}$$

de unde

$$\cos \beta_{23} = \frac{Q_{0kl} - k^2 Q_{010} - l^2 Q_{001}}{2klb_2 b_3}. \tag{I.79}$$

În mod analog se poate determina β_{23} folosind vectorul

$$b_{0k\bar{l}} = b_{0k0} - b_{00\bar{l}}, \tag{I.80}$$

de unde

$$Q_{0k\bar{l}} = k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001} - 2klb_2 b_3 \cos \beta_{23}. \tag{I.81}$$

Din relațiile (I.78) și (I.81) prin însumare și apoi prin diferență rezultă

$$Q_{0k\bar{l}} + Q_{0kl} = 2k^2 Q_{010} + 2l^2 Q_{001}$$

și

$$Q_{0kl} - Q_{0k\bar{l}} = 4klb_2 b_3 \cos \beta_{23}, \tag{I.82}$$

de unde

$$\cos \beta_{23} = \frac{Q_{0kl} - Q_{0k\bar{l}}}{4klb_2 b_3}. \tag{I.83}$$

Ambele relații (I.79) și (I.83) pentru determinarea unghiului necesită alegerea din tabela datelor experimentale a valorilor Q_{0kl} și $Q_{0k\bar{l}}$ ai căror indici încă nu sînt cunoscuți. Metoda lui Ito constă în modul de alegere a acestor valori în acord cu relația

$$1/2\,(Q_{0kl} + Q_{0k\bar{l}}) = Q'_{0kl} = k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001} \tag{I.84}$$

Pentru determinarea unghiului β_{23} valorile Q din tabelă trebuie astfel alese ca media lor aritmetică să fie egală cu $k^2 Q_{010} + l^2 Q_{001}$. De exemplu, pentru reflexiile (011) și $(01\bar{1})$, media aritmetică a valorilor Q corespunzătoare, trebuie să fie $b_2^2 + b_3^2$.

Relații similare se folosesc și pentru determinarea unghiurilor β_{12} și β_{13}:

$$\cos \beta_{12} = \frac{Q_{hk0} - Q_{h\bar{k}0}}{4hkl\, b_1 b_2} \text{ și } \cos \beta_{13} = \frac{Q_{h0l} - Q_{\bar{h}0l}}{4lhb_3 b_1}. \tag{I.85}$$

În procedeul de alegere al valorilor Q apar unele dificultăți deoarece nu sînt înregistrate sau sînt foarte estompate reflexiile slabe și deci nodurile rețelei inverse corespunzătoare. Din această cauză este posibil ca valorile alese inițial din datele experimentale pentru Q_{100}; Q_{010}; Q_{001}, să nu fie toate potrivite și atunci valorile calculate Q_{hkl} să nu epuizeze toate datele experimentale. În asemenea caz trebuie repetată procedura prin alegerea altor valori acceptabile.

Ca exemplu de aplicare a metodei rețelei inverse să luăm datele experimentale pentru d_{hkl} și Q_{hkl} cuprinse în tabela I.6 referitoare la wolframatul de magneziu.

Tabela I.6

Valori experimentale			Valori calculate		
Nr. linie	d	$Q=1/d^2$	Q_{hkl}	Q_{hkl}	Erori în valori
1	5,68	0,0310	Q_{100}	—	
2	4,68	0,0457	Q_{010}	—	
3	3,70	0,0730	Q_{001}	—	
4	3,607	0,0769	Q_{110}	—	
5	2,928	0,1165	—	—	
6	2,902	0,1187	—	—	
7	2,841	0,1239	Q_{200}	0,1240	$-\frac{0,0001}{4} \approx 0$
8	2,462	0,1649	—	—	
9	2,426	0,1699	—	—	
10	2,346	0,1816	Q_{020}	0,1828	$-\frac{0,0012}{4} = -0,003$
11	2,260	0,1957	—	—	
12	2,194	0,2077	—	—	
13	2,170	0,2123	—	—	
14	2,047	0,2386	—	—	
15	2,026	0,2436	—	—	
16	1,993	0,2517	—	—	
17	1,975	0,2563	—	—	
18	1,892	0,2793	Q_{300}	0,2790	$+\frac{0,0003}{9} \approx 0$
19	1,862	0,2884	Q_{002}	0,2920	$-\frac{0,0036}{4} = -0,0009$
20	1,806	0,3065	—	—	

În tabela I.6 primele trei linii sînt luate ca valori pentru $Q_{100} = 0,0310$; $Q_{010} = 0,0457$; $Q_{001} = 0,0730$ iar apoi se calculează reflexiile de ordin superior $Q_{200} = 2^2 Q_{100}$; $Q_{300} = 3^2 Q_{100}$; $Q_{020} = 2^2 Q_{010}$; $Q_{030} = 3^2 Q_{010}$; $Q_{002} = 2^2 Q_{001}$; $Q_{003} = 3^2 Q_{001}$ etc. Dacă aceste valori sînt găsite în tabela cu date experimentale, ele pot fi folosite pentru a preciza valorile alese pentru reflexiile de ordinul I, aşa cum este redat mai jos

$$Q_{100} = 0,0310 \pm 0,0000 = 0,0310 = b_2^1, \text{ de unde } b_1 = 0,1761,$$
$$Q_{010} = 0,0457 - 0,0003 = 0,0454 = b_2^2, \quad \text{,,} \quad b_2 = 0,2131,$$
$$Q_{001} = 0,0730 - 0,0009 = 0,0721 = b_3^2, \quad \text{,,} \quad b_3 = 0,2685.$$

Ţinînd cont de relaţiile de mediere pentru valorile Q_{100} şi Q_{010},

$$Q'_{110} = \overline{Q_{100} + Q_{010}} = b_1^2 + b_2^2, \tag{I.86}$$

se obţine valoarea numerică

$$Q'_{110} = 0,0310 + 0,0454 = 0,0764.$$

După relaţia (I.86) în tabela I.6 trebuie să se găsească două valori Q şi anume Q_{110} şi $Q_{1\bar{1}0}$, fiecare dintre ele fiind mai mare sau mai mică decît Q'_{110} cu aceeaşi cantitate, adică două valori simetrice faţă de Q'_{110} şi care satisface relaţia (I.86). Aceste valori duc la linia a patra, care are $Q = 0,0769$. Conform acestei relaţii trebuie ca $Q'_{110} = Q_{110}$, adică $\cos \beta_{12} = 0$ şi $\beta_{12} = 90°$. Utilizînd aceste relaţii se pot determina toţi parametrii reţelei cristaline.

Tot acest model de calcul ilustrează generalitatea şi aplicabilitatea metodei în cazul în care nu este cunoscută simetria celulei elementare.

PARTEA A DOUA

MODELUL CORPULUI SOLID

1. LEGĂTURA ATOMILOR ÎN CRISTAL

Mijloacele microscopice şi difractometrice de studiu descrise au permis investigarea universului structural al corpului solid cristalin de la forma sa exterioară şi pînă la nivelul atomic şi chiar subatomic. Aceste metode de studiu au facilitat obţinerea unor date şi informaţii ştiinţifice atît din punct de vedere calitativ, cît mai cu seamă din punct de vedere cantitativ, informaţii şi date strict necesare pentru elaborarea modelului teoretic, pentru studiul spectrului energetic, pentru înţelegerea şi explicarea interacţiunilor specifice, la diverse niveluri ale edificiului structural, care generează universul fenomenelor şi proprietăţilor fizice. Pe baza unor asemenea cunoştinţe se pot elabora materiale noi, cu proprietăţi fizice dorite, se pot dezvolta şi dirija procese şi tehnologii noi, care constituie ansamblul tehnicii moderne şi baza progresului tehnic în general.

După ce, în partea de structură, s-au văzut formele cristaline conţinute în univers, este firesc să ne punem întrebarea cum şi de ce se formează ele, care sînt cauzele ce determină forma şi mai cu seamă proprietăţile lor fizice? Astfel întîi vom căuta răspunsul la prima problemă, deci care este natura forţelor de legătură a atomilor, ionilor sau moleculelor în cristal, apoi în ce constau cauzele diversităţii proprietăţilor lor fizice.

1.1. NATURA FORŢELOR DE INTERACŢIUNE ALE ATOMILOR ÎN CRISTAL

Experienţa ne furnizează date incontestabile că între atomii sau moleculele care constituie un anumit corp se exercită atît forţe de atracţie, cît şi forţe de repulsie, în funcţie de distanţa la care se găsesc. Fenomenele de deformare a corpurilor, demonstrează cu prisosinţă afirmaţia. Pentru comprimarea unui corp trebuie acţionat împotriva forţelor de respingere, iar pentru deformarea lui prin întindere trebuie acţionat împotriva forţelor de atracţie. Pentru descrierea acestei comportări trebuie ales un potenţial de interacţiune care să aibă o parte atractivă şi alta repulsivă — 3, rezultat din suprapunerea unui potenţial coulombian repulsiv — 1 — şi al unuia atractiv —2—, aşa cum este reprezentat în figura II.1. Se vede că există o distanţă R_0 între atomii sau moleculele ce formează cristalul, pentru care potenţialul are un minim,

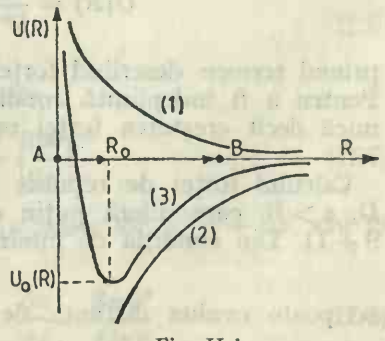


Fig. II-1

iar forţele atractive şi repulsive îşi fac echilibru. Pentru $R > R_0$ se manifestă forţele de atracţie, iar pentru $R < R_0$ forţele de repulsie. Printr-o dezvoltare în serie a potenţialului $U(R)$ în vecinătatea lui $R = R_0$, se poate stabili expresia potenţialului şi apoi a forţei de interacţiune. Prin urmare

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0} (R - R_0)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3U}{dR^3}\right)_{R_0} (R - R_0)^3 + \ldots \tag{II.1}$$

În virtutea minimului potenţialului pentru $R = R_0$, $\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} = 0$ şi $\vec{F} = -\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} \frac{\vec{R}}{R} = 0$, adică cei doi atomi, ioni sau molecule A şi B se găsesc în stare de echilibru. Condiţia de minim a potenţialului impune ca $\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0} \equiv \beta > 0$. Pentru că la deplasări mici ale atomilor din poziţia de echilibru forţele de respingere cresc mai rapid decît scad forţele de atracţie $\left(\frac{d^3U}{dR^3}\right)_{R_0} \equiv -2\gamma < 0$. Astfel, introducînd notaţia $U(R_0) = -U_0$ şi $R - R_0 = x$, expresia (II.1) devine

$$U(x) + U_0 = 1/2\beta x^2 - 1/3\gamma x^3 + \ldots, \tag{II.2}$$

iar forţa de interacţiune are forma

$$F = -\frac{dU}{dR} = -\beta x + \gamma x^2 + \ldots, \tag{II.3}$$

cu alte cuvinte, atomii în nodurile reţelei cristaline efectuează oscilaţii neliniare. În aproximaţia primilor doi termeni, pentru $R = R_0$, ca ordin de mărime $\beta \approx \gamma R_0$.

Pentru ca atomii să poată forma molecule sau cristale stabile, trebuie ca potenţialul de interacţiune să aibă caracterul redat de curba (—3), din figura II.1. O asemenea formă de potenţial poate fi reprezentată de expresia

$$U(R) = \frac{D}{R^m} - \frac{G}{R^n}, \; D, G, m, n > 0, \tag{II.4}$$

primul termen descriind forţele repulsive, iar al doilea forţele atractive. Pentru a fi îndeplinită condiţia ca scăderea forţei atractive să fie mai mică decît creşterea forţei repulsive se impune $m > n$.

Calculul forţei de repulsie pe cale cuantică, duce la expresia $De^{-\frac{R}{a}}$, $D, a > 0$, care diferă puţin de D/R^m, pentru valori a lui m de ordinul $9 \div 11$. Din condiţia de minim a potenţialului pentru $R = R_0$ din (II.4) se poate evalua distanţa de echilibru $R_0 = \left(\frac{mD}{nG}\right)^{\frac{1}{m-n}}$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.1.1. **Forţele de respingere interatomică în cristal.** Modelul clasic examinat în 1.1 a pus în evidenţă existenţa forţelor de repulsie şi a celor atractive ce se manifestă între doi ioni care interacţionează pentru formarea moleculei sau cristalului, însă natura acestor forţe poate fi examinată în mod riguros numai pe baza consideraţiilor cuantice.

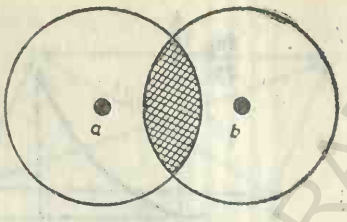


Fig. II-2

La variaţia distanţei dintre atomi, energia totală a electronilor, alături de repulsia coulombiană a nucleelor, joacă rolul energiei potenţiale de interacţiune a atomilor. Este de la sine înţeles că între atomi interacţia coulombiană a nucleelor are un caracter repulsiv şi este prezentă în toate cazurile. Această interacţiune nu este singura ce generează forţele repulsive în cristal, şi din acest motiv existenţa ei rămîne subînţeleasă şi examinăm deci celelalte surse ale forţelor repulsive ce îşi au originea în caracterul cuantic al interacţiei din sistemul electronic.

Într-adevăr, pentru simplitate, să examinăm cazul interacţiunii dintre doi atomi a şi b care se găsesc la o distanţă unul de celălalt, mai mică decît $2r$, r fiind raza atomilor consideraţi sferici (fig. II.2). Între cei doi atomi, ca urmare a suprapunerii stărilor electronice în zona haşurată, pe lîngă repulsia coulombiană a sarcinilor electrice negative, mai apare o interacţie repulsivă determinată de mărirea energiei cinetice a electronilor din cauza principiului lui Pauli.

Considerînd electronii din regiunile de suprapunere ca electroni liberi ce formează un gaz Fermi degenerat la $T = 0$ K, se va lămuri natura forţelor de respingere.

Fie deci în volumul ΔV, ΔN electroni aflaţi în starea s. Conform principiului lui Pauli, într-o celulă din spaţiul fazelor de volum $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = (2\pi\hbar)^3 = (2\pi)^3$, $\hbar = 1$, nu pot fi conţinuţi mai mult de doi electroni care să aibă spinii antiparaleli. În starea energetică cea mai joasă sistemul de ΔN electroni va umple o sferă din spaţiul impulsurilor de rază egală cu impulsul limită p_0, adică:

$$\Delta N = 2\frac{\Delta V \dfrac{4\pi}{3} p_0^3}{(2\pi)^3} \quad \text{sau} \quad n = \frac{\Delta N}{\Delta V} = 2\frac{\dfrac{4\pi}{3} p_0^3}{(2\pi)^3}, \tag{II.5}$$

de unde

$$p_0 = 2\pi\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}, \tag{II.6}$$

şi energia cinetică maximă a electronilor este

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2m} p_0^2 = \frac{(2\pi)^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{II.7}$$

Numărul stărilor cuantice în intervalul impulsurilor p, $p + \mathrm{d}p$, sau în intervalul energetic ε, $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ este

$$\mathrm{d}n = 2\frac{4\pi p^2\,\mathrm{d}p}{(2\pi)^3} \quad \text{sau} \quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}p} = \frac{8\pi p^2}{(2\pi)^3}, \tag{II.8}$$

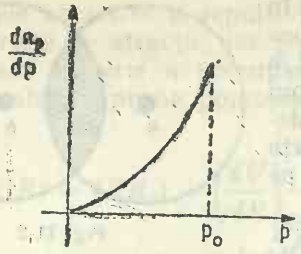


Fig. II.3

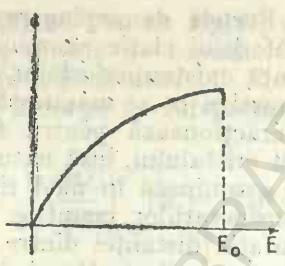


Fig. II.4

ceea ce dă densitatea de stări energetice în spațiul impulsurilor și reprezentată grafic are forma din (fig. II.3).

Cum

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad p = (2m)^{1/2} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon, \tag{II.9}$$

de unde pe baza (II.8)

$$dn = \frac{8\pi p^2}{(2\pi)^3} = \frac{8\sqrt{2}\,\pi\, m^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{(2\pi)^3} \text{ sau } \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{8\sqrt{2}\,\pi\, m^{3/2}}{(2\pi)^3}\sqrt{\varepsilon}, \tag{II.10}$$

care reprezentată grafic are forma din figura II.4.

Densitatea de energie cinetică a electronilor în starea s (ε/cm³) este

$$\mathcal{E}_k = \int \frac{1}{2m} p^2\, dn_p = \frac{8\pi}{2m\,(2\pi)^3} \int_0^{p_0} p^4\, dp = \frac{3^{5/3}\,\pi^{4/3}\, n^{5/3}}{10\, m}. \tag{II.11}$$

În domeniul de suprapunere a stărilor electronice (fig. II.2) apare o variație pozitivă a energiei cinetice a electronilor

$$\Delta\mathcal{E}_k = \frac{3^{5/3}\,\pi^{4/3}}{10\, m}\left[(n_a + n_b)^{5/3} - n_a^{5/3} - n_b^{5/3}\right] > 0, \tag{II.12}$$

și drept urmare apare o repulsie între atomi ca urmare a principiului Pauli, cu atît mai mare, cu cît distanța dintre centrele atomilor a și b este mai mică. La aceste forțe de repulsie mai trebuie adăugate și forțele de repulsie coulombiană dintre nucleele a și b și dintre electronii celor doi atomi.

O analiză mai detaliată a procesului descris mai sus arată că, luînd în considerare și efectele de schimb electronic, repulsia este însoțită și de un efect atractiv prin suprapunerea stărilor, dar tabloul calitativ nu este modificat prin aceasta. Întrucît problema are profunde implicații în teoria magnetismului, pentru a nu repeta raționamentul, formalismul va fi dezvoltat mai mult de cît ar fi necesar pentru a lămuri efectul atractiv determinat de schimbul electronic.

1.1.2. **Legătura covalentă sau homeopolară.** Problema complicată a legăturii covalente a atomilor în cristal este asemănătoare într-o anumită măsură cu problema cuantică a moleculei de hidrogen, rezolvată de Heitler și London, care este mult mai simplă. În acest sens, fie două nuclee de

hidrogen a şi b şi doi electroni 1, respectiv 2, aşezaţi ca în figura II.5. Problema care se pune constă în clarificarea dependenţei energiei sistemului de distanţa R dintre nucleele a şi b. În principiu problema s-ar rezolva scriind ecuaţia lui Schrödinger pentru sistemul considerat

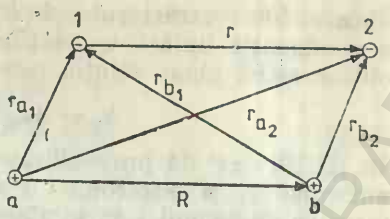


Fig. II.5

$$[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + 2m(E - V)]\,\psi = 0, \quad \hbar = 1, \tag{II.13}$$

unde $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ şi $V = V(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ reprezintă funcţia de undă ce descrie starea sistemului şi respectiv energia potenţială a sistemului, egală cu suma energiei de interacţiune dintre nuclee e^2/R, dintre electroni e^2/r şi dintre electroni şi nuclee $-e^2/r_{a_1}$, $-e^2/r_{a_2}$; $-e^2/r_{b_1}$, $-e^2/r_{b_2}$ iar E valoarea proprie a hamiltonianului. Determinînd funcţia de undă proprie şi valoarea proprie E, problema este rezolvată pentru un R dat. Dar chiar şi pentru acest caz simplu, soluţia matematică directă este imposibil de obţinut, fiind vorba în cazul de faţă despre o problemă de mai multe corpuri (două). Este evident, deci, caracterul complicat al problemei în cazul cristalului care conţine 10^{26} atomi pentru 1 kmol de cristal.

Totuşi pentru rezolvarea problemei se recurge la o metodă aproximativă, cu ajutorul teoriei perturbaţiilor. În aproximaţia de zero se presupun atomii a şi b izolaţi, deci $R \to \infty$, cazuri pentru care problema are o soluţie exactă. Fie starea fundamentală, s, a electronului 1 în atomul a descrisă de către funcţia de undă $\psi_a(x_1, y_1, z_1)$ corespunzătoare valorii proprii E_0, care verifică ecuaţia

$$\left[\nabla_1^2 + 2m\left(E_0 + \frac{e^2}{r_{a_1}}\right)\right]\psi_a(1) = 0, \quad \hbar = 1. \tag{II.14}$$

Un caz analog este reprezentat şi de către atomul b,

$$\left[\nabla_2^2 + 2m\left(E_0 + \frac{e^2}{r_{b_2}}\right)\right]\psi_b(2) = 0, \quad \hbar = 1. \tag{II.15}$$

Funcţia de undă avînd caracter probabilistic, soluţia ecuaţiei (II.13) în aproximaţia de ordinul zero va fi dată de produsul soluţiilor (II.14) şi (II.15) adică

$$\psi_0(1; 2) = \psi_a(1)\,\psi_b(2), \tag{II.16}$$

iar energia sistemului, în acelaşi ordin de aproximare

$$E = 2E_0. \tag{II.17}$$

Sistemul electronilor 1 şi 2 constituind un sistem de particule indiscernabile, schimbul lor de locuri, prin formarea moleculei H_2 din atomi izolaţi, nu modifică energia sistemului. Prin urmare, aceleiaşi energii (II.17) îi satisface şi funcţia de undă

$$\psi_0(2; 1) = \psi_a(2)\,\psi_b(1), \tag{II.18}$$

sau în alţi termeni descrie aceeaşi stare, sistemul fiind deci dublu degenerat, aşa numita „degenerare de schimb".

În virtutea caracterului de liniaritate al ecuației lui Schrödinger (II.13), o combinație liniară a soluțiilor (II.16) și (II.18) satisface ecuația și se obține astfel chiar soluția generală a ecuației

$$\psi_0 = \alpha\psi_a(1)\psi_b(2) + \beta\psi_a(2)\psi_b(1). \tag{II.19}$$

În (II.19) $|\alpha|^2$ dă probabilitatea ca electronul 1 să se găsească în dreptul nucleului a, și electronul 2 în dreptul nucleului b, iar $|\beta|^2$ probabilitatea ca electronul 1 să se găsească în dreptul nucleului b, iar electronul 2 în dreptul nucleului a.

Funcțiile de undă ψ_a și ψ_b sînt normate la unitate, adică

$$\int \psi_a^2(x)\, d\tau = \int \psi_b^2(x) d\tau = 1. \tag{II.20}$$

Acum se pune problema determinării energiei în aproximația de ordinul I și a coeficientului α și β din (II.19), ceea ce presupune apropierea nucleelor a și b deci luarea în considerație a interacției dintre atomi. Prin urmare energia totală se va lua sub forma

$$E = 2E_0 + E' \tag{II.21}$$

Înlocuind (II.19) și (II.21) în (II.13), E', α și β se aleg astfel încît ecuația (II.13) să fie satisfăcută cît mai exact posibil, iar dacă se iau în considerare ecuațiile (II.14), (II.15) și

$$\left[\nabla_1^2 + 2m\left(E_0 + \frac{e^2}{r_{a_2}}\right)\right]\psi_a(2) = 0, \tag{II.22}$$

$$\left[\nabla_2^2 + 2m\left(E_0 + \frac{e^2}{r_{b_1}}\right)\right]\psi_b(1) = 0, \quad \hbar = 1, \tag{II.23}$$

atunci (II.13) devine

$$\left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + 2m\left(2E_0 + E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}} + \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}}\right)\right]\psi_0 = 0, \tag{II.24}$$

care conduce la ecuația

$$\alpha\left[E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}}\right]\psi_a(1)\,\psi_b(2) +$$

$$+ \beta\left[E' - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}}\right]\psi_b(1)\,\psi_a(2) = 0 \tag{II.25}$$

Înmulțind la stînga ecuației (II.25) prima dată cu $\psi_a^*(1) \cdot \psi_b^*(2)$ și integrînd pe tot spațiul, iar a doua oară cu $\psi_b^*(1)\psi_a^*(2)$ și integrînd încă odată pe tot spațiul, în baza relației (II.20) se obține un sistem omogen de două ecuații care permite determinarea parametrilor nedeterminați α, β și E'.

Dacă funcțiile de undă nu sînt ortogonale, ceea ce reprezintă cazul general, atunci introducînd notația

$$A = \int \psi_a(1)\,\psi_b(2)\, d\tau, \tag{II.26}$$

care reprezintă integrala de acoperire, sau de ecranare, sistemul de ecuații liniare și omogene are forma

$$\alpha(E' - C) + (E'A^2 - J)\beta = 0,$$
$$\alpha(E'A^2 - J) + (E' - C)\beta = 0, \tag{II.27}$$

din care pentru E' se obțin expresiile

$$E'_{a_s} = \frac{C - J}{1 - A^2} \quad \text{și} \quad E'_s = \frac{C + J}{1 + A^2}. \tag{II.28}$$

În (II.27) și (II.28) s-au folosit notațiile

$$C = \frac{e^2}{R} + \int \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{II.29}$$

care reprezintă energia medie a interacțiunii electronice cvasiclasice, denumită integrala Coulomb, și

$$J = \int \left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} \right) \psi_a^*(1) \, \psi_b^*(2) \, \psi_a(2) \, \psi_b(1) \, d\tau_1 \, d\tau_2, \tag{II.30}$$

care reprezintă energia de schimb, de natură pur cuantică, legată de schimbul electronilor 1 și 2, denumită integrală de schimb.

Ecuațiile omogene (II.27) admit o soluție diferită de zero numai dacă

$$E' = C + J, \tag{II.31}$$

soluția fiind

$$\alpha = \pm\beta \tag{II.32}$$

Revenind cu (II.32) în (II.19) se obțin două soluții, una simetrică și alta antisimetrică

$$\Psi_0^s = \alpha[\psi_a(1)\,\psi_b(2) + \psi_b(1)\,\psi_a(2)], \quad E_s = 2E_0 + C + J,$$

și

$$\Psi_0^{a_s} = \alpha[\psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_b(1)\,\psi_b(2)], \quad E_{a_s} = 2E_0 + C - J. \tag{II.33}$$

Soluția simetrică nu-și schimbă semnul prin permutarea coordonatelor electronilor, în timp ce soluția antisimetrică își schimbă semnul. Astfel s-au obținut în primă aproximație două nivele energetice pe seama despicării de schimb a energiei de zero, $2E_0$, valoarea despicării fiind $2J$. Integrala de schimb J depinde în mod esențial de distanța R dintre nuclee, în sensul că scade foarte rapid cu distanța. Acest model de schimb electronic asigură legătura între cei doi atomi de hidrogen pentru formarea moleculei și pentru distanțe, R, mici, $J < 0$, iar cînd distanța crește $J > 0$, deci are loc schimbarea semnului. Ca ordin de mărime $|J| \sim 10^{-12}$ ergi.

Prin faptul că $|\alpha|^2 = |\beta|^2$ fiecare electron petrece cam același interval de timp în dreptul nucleului a, respectiv b. Perioada schimbului electronic fiind $\tau = \dfrac{\hbar}{|J|} \sim 10^{-15}$ s, înseamnă că în moleculă electronii nu se pot considera ca aparținînd unui anumit nucleu.

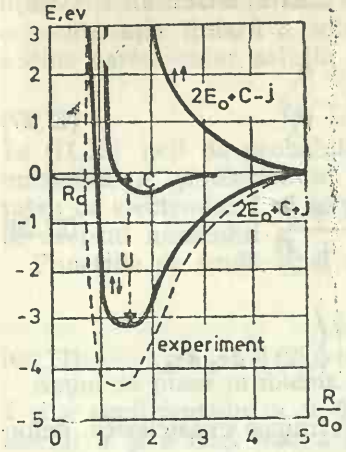


Fig. II.6

Dependența energiei de distanța dintre atomi în acord cu (II.33) este redată în figura II.6. Se vede că energia stării electronice antisimetrice conduce la formarea unor stări excitate și nicidecum la o configurație moleculară stabilă, curba fiind de tip *antilegătură*, ea descrie repulsia dintre atomi. Energia stării electronice simetrice prezintă un minim pronunțat pentru valoarea de echilibru R_0 a distanței dintre atomi, ceea ce conduce la o legătură care formează molecula stabilă. Comparativ este redată și curba pentru cazul clasic, *C*. Se vede că și ea prezintă un minim, însă mult mai redus. Punctat este reprezentată energia de legătură experimentală pentru cazul moleculei de hidrogen. Calculul concret pentru modelul Heitler — London dă $R_0 = 0{,}80$ Å, în timp ce experimental se obține 0,7395 Å. Energia de legătură calculată este de 3,761 eV, sensibil mai mică față de cea experimentală de 4,477 eV. În pofida discordanțelor nu — prea mari — între valorile calculate și cele teoretice, modelul teoretic dă o explicație corectă a legăturii în cazul moleculei de hidrogen, explicație care poate fi generalizată pentru cazul legăturii în cristale. Corespunzător, funcțiile de undă (II.33) se pot numi: combinația simetrică — funcție *liantă*, iar cea antisimetrică — *antiliantă*, sau după cum este teminologia uzuală în literatură funcție de tip *legătură* sau de tip *antilegătură*. În cazul funcției liante în molecula de hidrogen electronii se cuplează cu spinii antiparaleli. Integrala de schimb fiind negativă pentru distanțe interatomice mici, funcția de undă descrie starea de singlet. Întregul tablou se inversează numai dacă se inversează semnul integralei de schimb.

În considerațiile făcute pînă aci, în cazul problemei unielectronice, n-a fost luat în considerare rolul mic al spinului electronic; dar acest rol devine considerabil în problemele multielectronice.

După cum este cunoscut, componenta de spin pe direcția cîmpului exterior poate lua numai două valori $\pm 1/2$, $\hbar = 1$, iar în molecula de hidrogen sînt posibile patru orientări reciproce ale spinilor: $++$; $--$; $+-$; $-+$.

Notînd prin s_1 și s_2 coordonatele de spin ale celor doi electroni 1 și 2, funcția de undă completă a sistemului dependentă și de coordonatele de spin are forma

$$\Psi = \Psi_0(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)\ \psi(s_1, s_2), \tag{II.34}$$

Celor patru orientări reciproce ale spinilor le corespund funcțiile de undă

$$\psi_+(1)\psi_+(2);\quad \psi_-(1)\psi_-(2);\quad \psi_+(1)\psi_-(2);\quad \psi_-(1)\psi_+(2). \tag{II.35}$$

Notînd spinul total cu *S*, atunci pentru orientările posibile se obțin valorile $S = 1$, $S = -1$, $S = 0$, $S = 0$. În ultimele două cazuri $S = 0$, are loc degenerarea de spin și deci soluția generală în acest caz are forma

$$\psi_+(1)\psi_-(2) - \psi_+(2)\psi_-(1) \text{ și } \psi_+(1)\psi_-(2) + \psi_+(2)\psi_-(1), \tag{II.36}$$

iar pentru $S = 1$

$$\psi_+(1)\psi_+(2) \quad \text{și} \quad \psi_-(1)\psi_-(2). \tag{II.37}$$

Cu alte cuvinte, prima funcție de undă în raport cu coordonatele de spin (II.36) este antisimetrică, iar restul (II.36) și (II.37) sînt simetrice.

Aparent, din (II.33); (II.36) și (II.37) pe baza (II.34) se obțin opt funcții de undă. În realitate, principiul lui Pauli care în forma cea mai generală afirmă că *într-un sistem format din orice număr de electroni, se realizează numai acele stări ale căror funcții de undă sînt antisimetrice în raport cu permutările tuturor coordonatelor spațiale și de spin ale oricărei perechi de electroni*, limitează numărul lor la patru și anume:

$$\Psi_1 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \times [\psi_+(1)\psi_-(2) - \psi_-(1)\psi_+(2);$$

$$E_s = 2E_0 + C + J; \quad (S = 0); \quad +-;$$

$$\Psi_2 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \times [\psi_+(1)\psi_-(2) + \psi_-(1)\psi_+(2)]; \quad (S = 0); \quad -+;$$

$$\Psi_3 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\psi_+(1)\psi_+(2); \quad (S = 1); \quad ++;$$

$$\Psi_4 = \alpha[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\psi_-(1)\psi_-(2); \quad (S = 1); \quad --;$$

$$E_{as} = 2E_0 + C - J. \tag{II.38}$$

Starea energetică Ψ_1 descrie starea de singlet a moleculei de hidrogen, diamagnetică.

În celelalte trei stări energetice, funcțiile de undă Ψ_2, Ψ_3 și Ψ_4 descriu starea de triplet, molecula de hidrogen poate poseda magnetizare ($S = \pm 1$).

După Dirac, nivelele energetice (II.38) mai pot fi reprezentate într-o altă formă pe baza modelului vectorial. Introducînd operatorii vectoriali ai spinilor electronici $\hat{S}_1$ și $\hat{S}_2$, valorile proprii ale patratelor acestor operatori sînt egale cu $S_1(S_1 + 1) = 1/2(1/2 + 1) = 3/4$ și respectiv $S_2(S_2 + 1) = 3/4$. Din această cauză, valoarea proprie a patratului operatorului spinului rezultant al moleculei este

$$(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2, \tag{II.39}$$

și deci

$$3/4 + 3/4 + 2(\hat{S}_1\hat{S}_2)_{\text{val. prepr.}} = S(S + 1), \tag{II.40}$$

S reprezentînd valoarea proprie pentru spinul rezultant, egal cu zero sau cu unitatea. Prin urmare, valoarea proprie a produsului scalar $(\hat{S}_1\hat{S}_2)$ este $-3/4$ dacă $S = 0$, și $1/4$ dacă $S = 1$.

Pe de altă parte, valoarea proprie a operatorului energiei electrostatice de interacțiune $\hat{E}$ a moleculei H_2 este $C + J$ pentru $S = 0$, și $C - J$ pentru $S = 1$.

Se vede ușor că operatorul

$$E - C + 1/2J + 2J\hat{S}_1\hat{S}_2, \tag{II.41}$$

are întotdeauna valori proprii egale cu zero și deci se poate scrie egalitatea operatorială

$$E = C - 1/2J - 2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \tag{II.42}$$

Această relație arată că în molecula H_2 doi electroni se caracterizează printr-o legătură puternică între spinii lor, legătură proporțională cu pro-

dusul scalar dintre operatorii vectoriali ai spinilor, în aproximația constantei aditive $C = 1/2J$.

În cazul unui sistem multielectronic, deci și într-un cristal, relația (II.42) se poate generaliza, adică

$$E = -2\sum_{i,j} J_{ij}\,\hat{S}_i\hat{S}_j. \qquad (II.43)$$

Se vede astfel că în mecanica cuantică energia interacțiunii sistemului de electroni, caracterizați prin spin, se leagă de magnetizarea sistemului. În acest sens, depășind problema legăturii în cristal, se poate afirma că dacă integrala de schimb $J_{ij} > 0$, spinii se ordonează paralel, rezultînd ordonarea magnetică a momentelor de spin de tip feromagnetic, iar dacă $J_{ij} < 0$, se obține ordonarea antiferomagnetică. Prin urmare, pe interacțiunea de schimb și pe semnul integralei corespunzătoare Heisenberg a fundamentat teoria cuantică a feromagnetismului, iar Néel teoria cuantică a antiferomagnetismului.

Revenind la legătura covalentă, se constată că acest tip de legătură se realizează numai cînd sînt îndeplinite anumite condiții:

— atomii trebuie să posede asemenea electroni care să formeze prin apropierea lor perechi cu spinul antiparalel (stări de singlet);

— distanța dintre atomi să fie atît de mică, încît să se manifeste proprietățile de particule identice.

După cum s-a văzut, teoria legăturii homeopolare conduce la formarea moleculei și în ultimă instanță, a cristalului; introducînd noțiunea de orbital molecular ca o combinație liniară de orbitali atomici. Pentru determinarea configurației electronice a moleculelor mai complexe în chimia cuantică s-a impus formularea principiului suprapunerii maximale. Conform acestui principiu energia orbitelor moleculare este minimă atunci cînd suprapunerea orbitelor atomilor ce formează molecula este maximă. Prin urmare, aplicarea principiului reclamă determinarea distribuției spațiale de sarcină, e $|\psi|^2$. În cazul hidrogenului, funcția de undă pentru starea cuantică $1s$ are simetria sferică $\psi(1s) = f_1(r)$; funcțiile $\psi(2p_x) = \frac{x}{r} f_2(r)$, $\psi(2p_y) = \frac{y}{r} f_3(r)$ și $\psi(2p_z) = \frac{z}{r} f_3(r)$ prezintă simetrie axială de-a lungul axelor Ox, repsectiv Oy și Oz. Cu alte cuvinte, distribuția spațială electronică are aproximativ forma unor haltere. Să urmărim configurația și legătura moleculei de apă, H_2O. În acest caz atomii de hidrogen se află în starea $1s$, cu distribuția sferică de sarcină, iar atomul de oxigen are configurația electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. Cei doi electroni $1s^2$ foarte apropiați de nucleu și cu spinii antiparaleli nu pot participa la formarea legăturii, electronii $2s^2$ cu spinii antiparaleli formează de asemenea o grupare închisă. În ce privește cei patru electroni $2p^4$, conform regulii lui Hund, doi se cuplează cu spinul antiparalel, să zicem $2p_z$, deci nu pot participa la formarea legăturii chimice, fiind disponibili pentru aceasta electronii rămași, $2p_x$ și $2p_y$. Conform principiului suprapunerii maximale, energia de legătură maximă va rezulta prin suprapunerea funcțiilor de undă a unui atom de hidrogen pe axa Ox a atomului de oxigen iar a celuilalt atom de hidrogen pe axa Oy, așa cum este ilustrat în figura II.7.

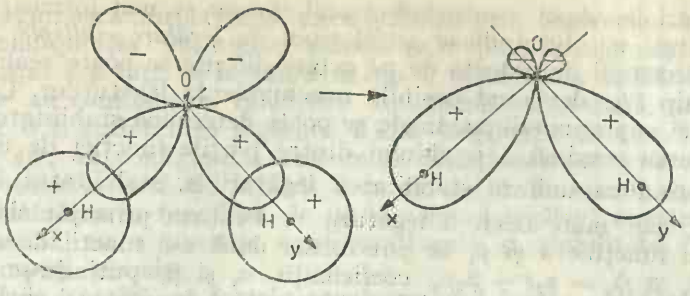


Fig. II.7

Ca urmare a simetriei geometrice, unghiul dintre legăturile orientate în spaţiu ar trebui să fie de 90°, însă datorită repulsiei dintre cei doi atomi de hidrogen, unghiul devine de 105°.

Moleculele de apă astfel formate, ca urmare a interacţiunii universale de tip Van der Waals, se vor condensa în condiţii date de presiune şi temperatură, formînd starea lichidă şi apoi starea solidă.

Funcţiile de undă moleculare rezultate din combinaţia liniară a două funcţii atomice *s* sau două funcţii *p*, posedă o simetrie axială, densitatea electronilor de valenţă fiind maximă pe axa moleculei. În figura II.8 este redată formarea orbitalilor moleculari.

Prin interacţiunea a doi electroni p_y sau p_z se poate obţine şi o altă formă de distribuţie, formîndu-se orbitali moleculari π. Întrucît orbitalii atomici ai acestor electroni au forma de haltere, combinaţia lor liniară $\psi_A(p_z) + \psi_B(p_z)$ va determina concentrarea densităţii electronice, iar molecula va fi mai stabilă. Orbitalul molecular nu va mai avea simetrie sferică, iar distribuţia densităţii sarcinii electronice va forma două zone alungite paralele la axa moleculei (fig. II.9).

Prin axa moleculei şi axa *Oz*, între zone, va trece o *funcţie de undă plană nodală*. În cazul legăturii prin doi electroni p_y, densitatea electronică va avea maximul într-un plan ce trece prin axa *Oy*, situat la 90°, distribuţia densităţii electronice nemaiavînd simetrie axială.

Prin urmare, legăturile covalente în care densitatea electronică se concentrează în lungul axei moleculei se numesc legături σ, iar cele în care se concentrează într-un plan perpendicular pe axă, se numesc legături π. Prin interacţiunile atomilor în funcţie de numărul electronilor de valenţă, datorită suprapunerii mai mari a funcţiilor de undă, se formează preferen-

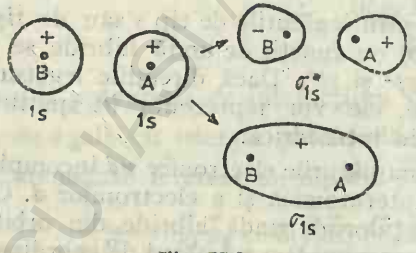


Fig. II.8

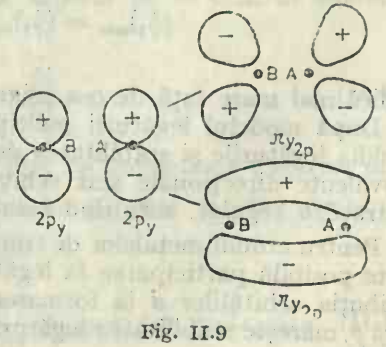


Fig. II.9

țial legături σ. Apoi pentru electronii rămași se mai formează una sau două legături π, obținîndu-se astfel tipul de *legături multiple.*

Între electronii de valență de pe orbite diferite se poate realiza o legătură de tip sp_z, devenind posibilă neechivalența legăturilor. Cu ajutorul principiului suprapunerii maximale se poate determina stabilitatea legăturii prin valoarea maximă a unghiului dintre părțile funcției de undă.

Considerînd ca unitate stabilitatea legăturii *s*, stabilitatea legăturii *p* va fi $\sqrt{3}$, mai mare decît a legăturii σ. Pe baza principiului de suprapunere cu funcțiile *s* și p_z se pot forma două noi funcții de undă $\psi_1 = \alpha_1 s + \beta_1 p_z$ și $\psi_2 = \alpha_2 s + \beta_2 p_z$, coeficienții α_i și β_i putîndu-se determina din condițiile de ortonormare și de echivalență a funcțiilor ψ_i și ψ_k rezultînd

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 2^{-\frac{1}{2}}; \quad \beta_1 = 2^{-\frac{1}{2}} \quad \text{și} \quad \beta_2 = -2^{-\frac{1}{2}}.$$

Astfel, funcțiile de undă rezultate din combinațiile liniare ale funcțiilor de undă cu caracter diferit, ce satisfac condiția de echivalență, se numesc *funcții electronice hibride.*

Prin urmare, funcțiile hibride în acest caz se pot scrie ca

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} s \pm \frac{1}{\sqrt{2}} p_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta,$$

probabilitatea distribuției unghiulare de sarcină $w_{lm}(\theta)$ pentru starea *s*, $l=0$ $m = 0$ fiind

$$w_{00}(\theta) = [P_0^0]^2 = \frac{1}{4\pi} = |s|^2, \quad s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

luat egal cu unitatea, pentru starea

$$p_z, \; l = 1, \; m = 0, \; |p_z|^2 = w_{10}(\theta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta \quad \text{și} \quad p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

sau

$$p_z = \sqrt{3} \cos \theta,$$

vor da aceeași distribuție a densității de sarcină electronică pe direcția axei *Oz*, dar în sensuri opuse, de unde rezultă că unghiul de valență este 180°. Stabilitatea se obține din condiția

$$(\psi_1)_{max} = (\psi_2)_{max} = \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1{,}932,$$

adică mai mare față de cea asigurată prin legăturile de tip *s* sau de tip *p*.

După modelul legăturii multiple sp_z cu funcții de undă hibride se pot studia legăturile și stabilitatea de tip sp^2 și sp^3. Dacă direcțiile legăturilor covalente direcționale sînt echivalente, ele vor reprezenta în spațiu un tetraedru regulat, rezultînd coordinația tetraedrică.

Pentru atomii metalelor de tranziție cu păturile electronice *nd* incomplete, este posibilă participarea la legătura interatomică și a electronilor *d*. Contribuția orbitalilor *d* la formarea funcțiilor de undă hibride din orbitalii *s* și *p*, mărește stabilitatea legăturii și corespunzător numărul de coordinație.

Pentru a argumenta afirmația, să exemplificăm prin legăturile de tip dsp^2, care au configurația valențelor direcționale plan-tetragonală, numărul de coordinație 4 și față de legătura de tip s, stabilitatea 2,694. Legăturile de tip d^2sp^2 au configurația valențelor direcționale octaedrică, numărul de coordinație 6 și stabilitatea legăturii 2,923. Legăturile de tip d^3s, analoge legăturilor sp^3, au configurația valențelor direcționale tetraedrică, coordinația 4 și stabilitatea 2,236 față de 2 în cazul sp^3. În concluzie, se poate spune că hibridizarea funcțiilor de undă asigură legături covalente direcționate spațial, cu o simetrie configurațională și stabilitate ridicată în diverși compuși chimici.

Din calcule rezultă că forțele covalente scad foarte rapid cu distanța, și pentru $R \gg a_0$, a_0 fiind raza primei orbite Bohr, devin neglijabile.

La distanțe $R \gg a_0$, încep să se manifeste între atomi și molecule neutre din punct de vedere electric un tip de forțe atractive universale, de tip Van der Waals, sau de dispersie, atomii sau moleculele prin structura lor constituind sisteme de dipoli electrici temporari sau fluctuanți, motiv pentru care se abat gazele reale de la proprietățile gazelor ideale pe de o parte, iar pe de altă parte determină dispersia luminii. Forțele Van der Waals sînt în general de intensitate slabă și se manifestă mai ales acolo unde lipsesc forțele de atracție, ionică, covalente și cele ale legăturii metalice, jucînd un rol hotărîtor în procesul formării stării condensate.

1.1.3. **Legătura universală de tip Van der Waals.** Datele structurale au relevat faptul că atomii, puși în evidență cu metodele microscopiei electronice, nu reprezintă configurații spațiale rigide (cu compensarea sarcinilor pozitive de către cele negative). Datorită mișcărilor specifice la nivel atomic și subatomic, distribuția spațială a sarcinii electronice și nucleare se modifică în timp, în sensul că centrul sarcinilor pozitive și cel al sarcinilor negative variază, motiv pentru care în orice interval de timp, oricît de scurt, atomul și molecula reprezintă în realitate un dipol electric fluctuant (valoarea medie a momentului dipolar în timp fiind zero). Altminteri, fenomenul de condensare a gazelor inerte ar fi de neimaginat și imposibil de explicat. Datorită configurației dipolare cu moment fluctuant, între atomii sau moleculele, — neutre de altfel din punct de vedere electric, — apar interacțiuni, — forțe de atracție care explică în mod evident fenomenul.

Pentru explicația legăturii de tip Van der Waals, să considerăm doi atomi hidrogenoizi a și b, caracterizați prin momentele de dipol electric fluctuant $\vec{p}_1 = e\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ și $\vec{p}_2 = e\vec{r}_2(x_2 + R, y_2, z_2)$, $e < 0$, R fiind distanța dintre cei doi atomi a și b.

Intensitatea cîmpului electric creat de dipolul $\vec{p}_1$ în centrul atomului b, aflat la distanța R, este

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{p}_1 \vec{R})\,\vec{R}}{R^5} - \frac{\vec{p}_1}{R^3}. \qquad \text{(II.44)}$$

Energia potențială de interacțiune a dipolilor cu momentele electrice $\vec{p}_1$ și $\vec{p}_2$ este egală cu energia potențială a dipolului $\vec{p}_2$ aflat în cîmpul electric de intensitate $\vec{E}$ creat de dipolul $\vec{p}_1$, adică

$$U = -(\vec{p}_2\vec{E}) = \frac{\vec{p}_1\vec{p}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{p}_1\vec{R})\,(\vec{p}_2\vec{R})}{R^5} = \frac{e^2}{R^3}(y_1y_2 + z_1z_2 - 2x_1x_2). \qquad \text{(II.45)}$$

Luînd această energie potențială ca o energie de perturbare pentru cazul $R \gg a_0$, se poate arăta simplu că în primul ordin de perturbație, interacțiunea atomilor a și b este nulă. Într-adevăr, dacă funcțiile de undă $\psi_i(1)$ și $\psi_j(2)$ descriu stările electronilor 1 și 2 în atomii izolați a și b, i și j caracterizînd stările cuantice ale electronilor, atunci starea sistemului format din cei doi atomi izolați este descrisă de către funcția de undă $\psi_i(1)\,\psi_j(2)$. În primul ordin de perturbare, corecția la energie este proporțională cu elementul de matrice diagonal $\langle i|\,x_1\,|i\rangle = 0$, ceea ce rezultă schimbînd pe x_1 cu $-x_1$ și însumînd. Astfel interacțiunea Van der Waals apare ca efect al termenului perturbativ de ordinul al doilea

$$U(R) = \sum_{i,j} \frac{|\langle 00\,|\,\hat{U}\,|\,ij\rangle|^2}{2E_0 - E_i - E_j} = -\sum_{i,j} \frac{|\langle 00\,|\,\hat{U}\,|\,ij\rangle|^2}{|2E_0 - E_i - E_j|}, \tag{II.46}$$

unde

$$\langle 00|\,\hat{U}\,|ij\rangle = \int \psi_i^*(1)\,\psi_j^*(2)\,\hat{U}\,\psi_0(1)\,\psi_0(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 =$$

$$= \frac{e^2}{R^3}\,\langle 00\,|\,y_1y_2 + z_1z_2 - 2x_1x_2\,|\,ij\rangle. \tag{II.47}$$

În starea fundamentală a atomilor $U(R) < 0$, fiind că E_i și $E_j > E_0$, (E_i, E_j, $E_0 < 0$) și deci dă naștere forțelor atractive între atomi sau molecule.

Revenind cu (II.47) în (II.46) se poate scrie în final

$$U(R) = -\frac{U_0}{R^6}, \tag{II.48}$$

expresie ce arată că energia de interacțiune fiind proporțională cu R^{-6}, interacțiunea crește puternic la distanțe mici și prin aceasta se explică formarea stării condensate în cazul gazelor inerte. Calculul făcut în cazul kriptonului pentru $R \approx 4$ Å dă $U(R) = 3{,}4 \cdot 10^{-20}$ J, care transformată în temperatură, revine la aproximativ 100 K, ceea ce concordă cu temperaturile de topire și evaporare a gazelor inerte.

Forțele Van der Waals au caracteristica importantă că nu se saturează ca și forțele de legătură covalentă.

1.1.4. **Legătura ionică sau heteropolară.** Între doi atomi ionizați cu sarcina de semn opus, acționează forțe de atracție coulombiană, —forțele-electrostatice—, care tind să lege ionii în molecule și cristale heteropolare. Dispunerea ionilor în spațiu se realizează de așa manieră, încît forțele de atracție dintre ionii de semn opus să prevaleze asupra forțelor repulsive generate de către ionii de același semn. În ansamblu, sistemul heteropolar poate fi privit ca o configurație dipolară, caracterizată prin momentul electric dipolar $\vec{p}$. Dacă ψ_a și ψ_b sînt funcțiile de undă ale atomilor a și b, ele descriind atît starea electronilor de valență cît și starea miezului ionic, atunci conform metodei orbitalilor moleculari, funcția de undă moleculară sau orbitalul molecular se obține ca o combinație liniară a orbitalilor atomici

$$\psi = \alpha\psi_a + \beta\psi_b \tag{II.49}$$

unde $\alpha = \eta$ și $\beta = \lambda\eta$ reprezintă coeficienții de participare a fiecărui atom la tăria legăturii. Evident că pentru miezul a, coeficientul $\beta = 0$ și reciproc, pentru miezul b, coeficientul $\alpha = 0$. Cu noile notații (II.49) se scrie

$$\psi = \eta(\psi_a + \lambda\psi_b). \tag{II.50}$$

În virtutea condiției de normare, ortogonalitatea neavînd loc, între coeficienții η și λ există relația imediată

$$\eta = (1 + \lambda^2 + 2\lambda A)^{-\frac{1}{2}}, \tag{II.51}$$

A fiind integrala de acoperire (II.26).

Dacă $\hat{\mathcal{H}}$ este hamiltonianul sistemului, atunci energia se obține prin procedeul binecunoscut

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{\mathcal{H}} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}, \tag{II.52}$$

în care substituind (II.49) și notînd prin

$$B = \int \psi_b^* \hat{\mathcal{H}} \psi_a \, d\tau \tag{II.53}$$

expresie denumită *integrală de rezonanță*, rezultă

$$E = \frac{\alpha^2 E_a + 2\alpha\beta B + \beta^2 E_b}{\alpha^2 + 2\alpha\beta A + \beta^2}, \tag{II.54}$$

unde

$$E_a = \int \psi_a^* \hat{\mathcal{H}}_a \psi_a \, d\tau \quad \text{și} \quad E_b = \int \psi^* \hat{\mathcal{H}}_b \psi_b \, d\tau, \tag{II.55}$$

reprezintă energia corespunzătoare fiecărui ion.

Prin coeficientul λ se poate face distincție între legătura homeopolară și heteropolară, în sensul că $|\lambda| = 1$ în cazul legăturii covalente și $|\lambda| \neq 1$ în cazul legăturii heteropolare. Dacă $|\lambda| > 1$, înseamnă că în orbitalul molecular (II.50) contribuția orbitalului atomic ψ_b este mai mare, deci electronul de valență va petrece un timp mai lung în vecinătatea atomului b. Aceasta înseamnă o redistribuire a densității de sarcină electronică, avînd centrele de greutate de forma $(1 + \lambda^2)^{-1}$ și $\lambda^2(1 + \lambda^2)^{-1}$. În cazul în care centrele sarcinilor redistribuite coincid cu nucleele atomilor a și b, atunci momentul rezultant de dipol electric al legăturii heteropolare are expresia

$$p = eR(\lambda^2 - 1)(\lambda^2 + 1)^{-1}, \tag{II.56}$$

R fiind distanța ce separă atomul a de atomul b.

Energia legăturilor heteropolare, sau de coeziune ce menține sistemul heteropolar stabil într-un cristal ionic este determinată de echilibrul dintre interacțiunea electostatică atractivă a ionilor de sens opus, interacțiunea repulsivă a ionilor de același semn, precum și din cea rezultată din violarea principiului de excluziune prin suprapunerea stărilor electronice.

Clasic, în cazul cel mai general, energia potențială de interacțiune a cristalului ionic, format din $2N$ ioni de sarcină $\pm e-$, avea expresia (II.4). Pe baza (II.4) energia de interacțiune dintre doi ioni i și j are forma

$$u_{ij} = \frac{d}{r_{ij}^m} \pm \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{II.57}$$

unde G s-a înlocuit prin $\pm e^2$ și $n = 1$, în acord cu interacțiunea coulombiană. Notînd $r_{ij} = \rho_{ij} R$, ρ_{ij} fiind valoarea raportului distanței interionice r_{ij} către distanța cea mai mică dintre ioni, R, rezultă

$$u_{ij} = \frac{d}{R^m} \frac{1}{\rho_{ij}^m} - \frac{e^2}{R} \frac{(\pm 1)}{\rho_{ij}}. \tag{II.58}$$

Energia ionului i în raport de ceilalți ioni este independent de numărul lor și este deci

$$u = \sum_{i \neq j} u_{ij} = \frac{D}{R^m} - \frac{\alpha_M e^2}{R}, \tag{II.59}$$

unde $D = d \sum_{i \neq j} \frac{1}{\rho_{ij}^m}$, iar $\alpha_M = \sum_{i \neq j} \frac{(\pm 1)}{\rho_{ij}}$ se numește constanta lui Madelung. Prima serie este rapid convergentă prin faptul că $m \approx 10$, dar calcularea sumei seriei n-are sens, d fiind nedeterminat. Calculul constantei α_M întîmpină dificultăți de ordin matematic din cauza slabei convergențe a seriei. În cazul unui șir reticular complex, în nodurile căruia alternează ionii $\pm e$, se poate scrie

$$\alpha_M = \sum_{i \neq j} \frac{(\pm 1)}{\rho_{ij}} = 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j-1}}{j} = 2(1 - 1/2 + 1/3 - \ldots) = 2 \ln 2 = 1{,}386,$$

însumarea făcîndu-se pe baza relației

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \ldots, \quad x = 1.$$

Expresia $-\frac{\alpha_M e^2}{R}$ în (II.59) reprezintă energia unui ion oarecare în cîmpul creat de ceilalți ioni ai rețelei cristaline. În felul acesta, energia potențială a unui cristal ionic format din $2N$ ioni de sorturi diferite este

$$U(R) = \frac{1}{2} \cdot 2Nu = N\left(\frac{D}{R^m} - \frac{\alpha_M e^2}{R}\right), \tag{II.60}$$

Coeficientul D se poate evalua din condiția ca pentru $R = R_0$ (II. fig. 1) energia potențială să fie minimă, adică

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} = N\left(\frac{\alpha_M e^2}{R_0^2} - \frac{mD}{R_0^{m+1}}\right) = 0, \tag{II.61}$$

de unde se obține

$$D = \frac{\alpha_M e^2 R_0^{m-1}}{m}. \tag{II.62}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd (II.62) în (II.60) rezultă valoarea energiei de echilibru a cristalului ionic

$$U_0 = -\frac{N\alpha_M e^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right). \tag{II.63}$$

Exponentul m se poate aproxima pe baza datelor experimentale relative la compresibilitatea cristalelor, astfel

$$K = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}. \tag{II.64}$$

La zero absolut energia internă a cristalului este formată numai din energia potențială a rețelei cristaline, schimbul de căldură fiind exclus. Din primul principiu al termodinamicii $\delta Q = dU + PdV = 0$, rezultă $dU = -PdV$, sau $P = -\frac{dU}{dV}$ și $\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2}$, astfel încît (II.64) se mai poate scrie

$$K^{-1} = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right) \tag{II.65}$$

Considerînd energia internă $U = U[R(V)]$ se poate calcula

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR}\cdot\frac{dR}{dV} \text{ și } \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{dU}{dR}\frac{d^2R}{dV^2} + \frac{d^2U}{dR^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2.$$

Cum în stare de echilibru $\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} = 0$,

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{R_0} = \left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0}\cdot\left(\frac{dR}{dV}\right)^2_{R_0}. \tag{II.66}$$

Pentru un cub cu fețe centrate, rețea specifică clorurii de sodiu, $V = 2NR^2$ și deci $\left(\frac{dR}{dV}\right)^2 = \frac{1}{36N^2R^4}$. prin urmare (II.66) se mai scrie sub forma

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{R_0} = \frac{1}{36N^2R^4}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0}. \tag{II.67}$$

Din (II.60) și (II.62) se obține expresia

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0} = \frac{N\alpha_M e^2(m-1)}{R_0^3},$$

care introdusă în (II.65) dă

$$K^{-1} = \frac{(m-1)\alpha_M e^2}{18R_0^4}. \tag{II.68}$$

Valoarea experimentală a compresibilității la $T = OK$ pentru ClNa este $K = 3{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm/dyn. Cu această valoare din (68.II) se obține $m = 9{,}4$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia de coeziune a rețelei cristaline se poate calcula mai precis dacă se ia în considerare și respingerea datorită interacțiunii dintre electroni și energia de zero a ionilor. Întrucît tabloul calitativ este redat, calculul fiind destul de laborios, nu mai insistăm asupra problemei.

1.1.5. **Legătura metalică.** Cînd sînt în stare gazoasă (sau de vapori, cea mai mare parte a elementelor din sistemul periodic nu formează asocieri moleculare, ci rămîne în stare atomică. Trecînd în fază condensată, din această stare între atomi acționează forțele de tip universal, Van der Waals. În stare solidă se formează cristale compacte cu ionii plasați în nodurile rețelei cristaline. Electronii eliberați, formează un gaz electronic, sau o „mare de electroni" în care este cufundat edificiul structural. Asemenea elemente se numesc metale, iar legătura care le asigură stabilitatea edificiului structural se numește legătură metalică. Înafara elementelor chimice cu caracter metalic, mai există combinații ale diferitelor metale și amestecuri în cele mai diverse proporții, cunoscute sub denumirea de aliaje și compuși intermetalici, toate fiind caracterizate prin legătura specifică de tip metalic. În comparație cu atomul liber, specificitatea legăturii metalice rezidă în scăderea energiei cinetice a electronilor exteriori, de valență.

Energia sistemului electronilor liberi, colectivizați sau de conducție, poate fi reprezentată ca suma energiei interacțiunii coulombiene, E_c: energiei cinetice a electronilor $-E_k$; energiei interacțiunii de schimb $-E_{sc}$ și a energiei de corelație $-E_x$. Prin urmare tabloul sau mecanismul formării legăturii metalice este mult mai complicat în raport cu celelalte tipuri de legături examinate. În metal, rețeaua ionilor este cufundată în gazul electronic. Aceasta generează alte tipuri de interacțiuni: energia coulombiană de interacțiune a electronilor colectivizați, cu sarcina ionului considerată punctiformă $-\mathcal{E}_c$; energia electrostatică determinată de interacția gazului electronic cu electronii legați pe orbitalii ionului $-\mathcal{E}_{eo}$; energia cinetică determinată de potențialul suplimentar Thomas-Fermi, $\mathcal{E}_F$; energia interacțiunii de schimb cuantic dintre electronii de conducție și electronii localizați ai ionului $-\mathcal{E}_{seo}$. Prin urmare, bilanțul energetic al rețelei cristaline metalice va fi format din toate aceste contribuții

$$U = E_c + E_k + E_{sc} + E_x + \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{eo} + \mathcal{E}_F + \mathcal{E}_{seo}. \qquad \text{(II.69)}$$

Calculul desfășurat al tuturor acestor contribuții depășește cadrul cursului, ori pentru ilustrarea modului de realizare a legăturii de tip metalic în cristale, este suficient un model mult mai simplificat.

Din punct de vedere electric, se poate privi metalul într-o anumită aproximație ca un cristal ionic format din $2n$ ioni de semn opus, pentru care energia potențială de atracție coulombiană, are forma

$$U = -\frac{\alpha_M^* e^2 n}{R}, \qquad \text{(II.70)}$$

prin α_M^* fiind notată o constantă ce joacă rolul constantei lui Madelung. Dacă la această energie se mai adaugă ca termen repulsiv energia cinetică de zero a gazului electronic degenerat (II.11), atunci energia totală aferentă unei perechi de ioni de semn opus este

$$E(R) = \frac{U + \mathcal{E}_k}{n} = -\frac{\alpha_M^* e^2}{R} n + \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10 m} n^{2/3}; \quad \hbar = 1. \qquad \text{(II.71)}$$

Pentru a releva dependența de R în ultimul termen se înlocuiește $n = bR^{-3}$, b fiind un factor numeric dependent de geometria rețelei, ca ordin de mărime, de ordinul unității, și astfel

$$E(R) = -\frac{\alpha_M^* e^2}{R} n + \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} b^{2/3}}{10 m R^2}. \qquad \text{(II.72)}$$

Forma curbei de dependență a energiei de interacțiune între doi atomi sau ioni din rețeaua cristalină metalică de distanța minimă dintre ei, R este de tipul -3, din figura II.1. Calculînd distanța minimă de echilibru, R_0, dintre două noduri ale rețelei cristaline metalice, din minimul expresiei (II.72) se ajunge la un ordin de mărime corect, fără a mai insista asupra altor detalii de calcul.

Prin descrierea diferitelor tipuri de legătură ce se pot realiza între diferiți atomi pentru formarea asocierilor moleculare și cristaline, în ultimă instanță a corpului solid, se clarifică originea diversității cristaline relevată experimental și mai apoi multitudinea proprietăților fizice.

Din prezentarea problemelor legate de structura corpului solid și de legătura atomilor în rețeaua cristalină s-a putut remarca în mod constant că problema esențială în fizica stării solide, este problema spectrului energetic. Cunoscînd interacțiunile dintre particulele constituente ale corpului solid la diverse niveluri ale edificiului structural se pot explica și chiar prevedea proprietățile fizice ale corpului. Coeziunea solidelor este integral determinată de către interacțiunea electrostatică atractivă dintre sarcinile electrice negative și pozitive, forțele interacțiunii magnetice avînd un efect foarte slab asupra coeziunii iar efectul forțelor interacțiunii gravitaționale fiind absolut neglijabil. Pentru o distribuție spațială dată a sarcinilor electrice și prin cunoașterea vitezelor electronilor și nucleelor în cristal s-a putut calcula energia de legătură a cristalului, termenii speciali fiind folosiți numai pentru caracterizarea energiei de schimb; forța Van der Waals, energia de stabilizare a rezonanței și legăturii covalente în cazurile corespunzătoare. O formă cristalină oarecare, sau moleculară, poate fi stabilă numai dacă energia sa totală este mai mică decît energia totală a atomilor sau moleculelor constituente aflate în stare liberă. Astfel, diferența dintre energia sistemului de atomi liberi și energia lor în fază condensată se numește *energie de coeziune.*

În funcție de tipul legăturii se generează și tipurile de cristale, astfel tipului de legătură ionică îi corespunde categoria cristalelor ionice cum este ClNa etc.,

Legăturii de tip Van der Waals îi corespund cristalele moleculare și ale gazelor inerte. Se poate afirma că gazele inerte generează cele mai simple cristale cunoscute. Din punct de vedere electric cristalele gazelor inerte sînt izolatori transparenți, cu legătură slabă și deci cu temperaturi de topire joase. Păturile electronice exterioare ale atomilor gazelor inerte sînt complet ocupate cu perechi de electroni. Distribuția electronică de sarcină este sferic simetrică și prin formarea stării condensate nu se modifică sensibil, pentru că energia de coeziune reprezintă sub un procent din energia de ionizare a unui atom. Mica distorsiune a distribuției spațiale de sarcină servește la realizarea legăturii de tip universal. În cristal deci, există toate condițiile ca să formeze o structură cît mai compactă, cub cu fețe centrate, cu excepția cristalelor $^3_2$He și $^4_2$He care suferă transformări de polimorfism sub influența presiunii.

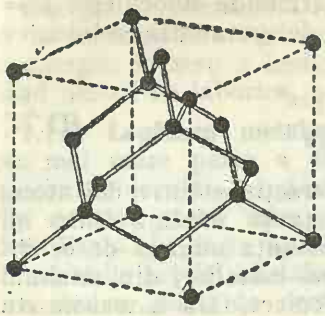


Fig. II.10

Tipului de legătură covalentă îi corespund cristalele covalente. Acest tip de legătură reprezintă legătura clasică homeopolară sau prin perechi de electroni. Această legătură puternică este comparabilă cu intensitatea legăturii ionice, în pofida faptului că legătura covalentă acționează între atomi neutri. Legătura covalentă, după cum s-a văzut, are proprietăți direcționale pronunțate. Spre exemplu carbonul, siliciul și germaniul au structura diamantului (fig. II.10). În figură se vede aranjamentul legăturii tetraedrice, atomii fiind legați cu cîte patru vecini apropiați sub unghiurile tetraedrului.

Tipului complex de legătură, cum este legătura metalică, îi corespunde gama variată a cristalelor metalice. Ele au cele mai diverse simetrii, și sînt caracterizate printr-o înaltă conductivitate electrică, datorită prezenței în cristal a gazului electronilor de conducție sau electronilor liberi. În general ei sînt răspunzători de toate proprietățile fizice ale sistemelor metalice.

1.1.6. **Legătura de hidrogen.** Problema legăturilor în cristale n-ar fi descrisă complet, fără a se spune cîteva cuvinte despre un tip particular de legături în molecule, legăturile prin punți de hidrogen. Prin faptul că hidrogenul are un singur electron, el trebuie să formeze o legătură covalentă numai cu un singur alt atom. În pofida acestui fapt, în anumite condiții un atom de hidrogen este atras prin intermediul unor forțe destul de intense spre doi atomi de alt gen, formînd legătura hidrogenoidă, caracterizată printr-o energie destul de mare, de ordinul a 0,1 eV. Se pare că legătura hidrogenoidă are în mare parte, un caracter ionic prin faptul că se realizează preferențial numai între atomii caracterizați printr-o pronunțată electronegativitate, ca F, O și N etc.

Legătura de hidrogen este dominantă pentru asocierile moleculare din apă și alături de atracția dipolară determină proprietățile fizice specifice atît de particulare ale apei. Legătura de hidrogen este importantă în unele cristale feroelectrice, în genetica moleculară etc.

2. SPECTRUL ENERGETIC ȘI CORPUL SOLID

În considerațiile făcute asupra legăturii atomilor și moleculelor în cristale s-a luat în considerație numai energia electrostatică și forțele de interacțiune corespunzătoare, subliniindu-se faptul că celelalte forme de energie și forțe de interacțiune au un efect slab sau neglijabil, cu o singură excepție însă — energia termică. Dacă sistemul se găsește la zero absolut, atunci lucrurile sînt în concordanță deplină cu afirmația făcută. De îndată ce temperatura sistemului crește, problema se schimbă; energia termică are rol contrar, de a desface legăturile, de a crea dezordine în sistem, trecîndu-l succesiv prin toate stările de agregare; prin urmare trebuie studiat în detaliu efectul energiei termice.

2.1. SPECTRUL FONONIC ŞI OSCILAŢIILE TERMICE ALE REŢELEI

De îndată ce temperatura corpului devine diferită de zero, atomii sau moleculele din nodurile reţelei cristaline încep să efectueze mici deplasări în jurul poziţiei de echilibru, sub influenţa forţelor de legătură. După cum rezultă din expresia (II.3) forţa de legătură dintre două noduri ale reţelei cristaline are caracterul unei forţe cvasielastice şi sub acţiunea ei nodurile reţelei cristaline efectuează mişcări oscilatorii neliniare în jurul poziţiei de echilibru, iar amplitudinea oscilaţiilor este cu atît mai mare, cu cît temperatura sistemului este mai ridicată, ajungîndu-se în final la ruperea legăturilor.

Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline se propagă în cristal sub formă de unde elastice. De remarcat faptul că în cristal datorită însuşirilor lui elastice, se pot propaga unde elastice provenite din exterior, sub forma undelor sonore, fenomen binecunoscut dealtfel. Ceea ce este însă mai puţin obişnuit este faptul că prin analogie cu cîmpul şi undele electromagnetice, energia vibraţiei reţelei sau într-o undă elastică este cuantificată, iar cuanta de energie dintr-o undă elastică se numeşte *fonon*. Astfel, undele sonore din cristale sau mai general, undele acustice, sînt compuse din fononi, vibraţiile termice ale reţelei cristaline reprezentînd fononi excitaţi termic. Faptul nu este prin nimic surprinzător, pentru că o seamă de fenomene experimentale nu pot fi explicate, altfel, decît cu ajutorul conceptului de fononi. Se ştie că în solide dependenţa de temperatură a căldurii specifice la temperaturi joase scade după legea AT^3, conform teoriei lui Debye, iar la 0 K tinde la zero. Acest fenomen se poate explica numai cuantificînd vibraţiile termice ale reţelei cristaline, aşa cum a procedat Einstein. Experimental se constată că radiaţia X şi neutronii termici suferă o împrăştiere neelastică pe cristale, afectată de o variaţie a energiei şi impulsului corespunzătoare emiterii sau absorbţiei unuia sau mai multor fononi. Din reculul radiaţiei X sau al neutronului împrăştiat se pot determina experimental proprietăţile fononilor individuali şi relaţia de dispersie, $\omega = f(\vec{k})$.

Să examinăm mai în detaliu procesul de împrăştiere al razelor X pe cristale. Fie în A şi B doi atomi dintr-o reţea cristalină separaţi prin vectorul translaţiei elementare $\vec{a}_1$, aşa cum este redat în figura II.11.

Din direcţia $\vec{n}$ cade un fascicul de raze X, care se împrăştie în toate direcţiile pe atomii din A şi din B. Din multitudinea direcţiilor de împrăştiere a radiaţiei X, se alege numai direcţia $\vec{n}'$, în care fasciculul se întăreşte prin interferenţă. Cu alte cuvinte, este necesară condiţia ca diferenţa de drum geometric să fie un multiplu întreg al lungimii de undă, adică $CA + AD = -(\vec{a}_1\vec{n}) + (\vec{a}_1\vec{n}') = \vec{a}_1(\vec{n}' - \vec{n}) = q_1\lambda$. Relaţii analoge sînt valabile şi pentru celelalte două direcţii $\vec{a}_2(\vec{n}' - \vec{n}) = q_2\lambda$ şi $\vec{a}_3(\vec{n}' - \vec{n}) = q_3\lambda$. Împărţind prin λ se obţin relaţii de tipul

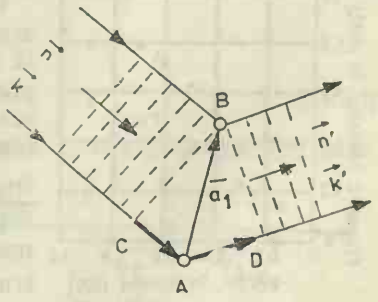


Fig. II.11

(I.51), adică

$$\frac{\vec{n}'}{\lambda} - \frac{\vec{n}}{\lambda} = \vec{b}_q \tag{II.73}$$

unde $\vec{b}_q$ este vectorul rețelei inverse. Dacă în (II.73) se introduce vectorul de undă $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{n}$, devine

$$\vec{k}' - \vec{k} = 2\pi \vec{b}_q, \tag{II.74}$$

expresie care dă regula de selecție pentru împrăștierea elastică de raze X. În procesul de reflexie (II.74), cristalul va suferi — ca un întreg — un recul cu impulsul $\hbar\vec{b}_q$, dar acest fapt nu se consideră explicit.

Întrucît $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$, din (II.74) se obține $k^2 = k'^2 = (2\pi\vec{b}_q + \vec{k})^2 = 4\pi^2 b_q^2 + 4\pi^2(\vec{b}_q\vec{k})$, de unde rezultă

$$b_q^2 + (\vec{b}_q\vec{k}) = 0, \tag{II.75}$$

care este echivalentă cu (II.73) și reprezintă condiția de interferență Bragg.

Într-o structură cristalină periodică, vectorul de undă total al undelor ce interacționează cu rețeaua se conservă, dacă se mai adaugă și un vector al rețelei inverse. Impulsul real total al sistemului se conservă însă riguros.

Dacă împrăștierea fotonului, cuantei de raze X, este inelastică și are deci loc emisia sau crearea unui fonon caracterizat prin vectorul de undă $\vec{K}$, atunci regula de selecție devine

$$\vec{k}' + \vec{K} = \vec{k} + 2\pi\vec{b}_q, \tag{II.76}$$

iar dacă se absoarbe un fonon, rezultă relația

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K} + 2\pi\vec{b}_q \tag{II.77}$$

Un fonon, de vector de undă $\vec{K}$, interacționînd cu alte particule sau cu cîmpuri, se comportă ca și cum ar avea un impuls $\hbar\vec{K}$. Deși într-o rețea cristalină fononul este lipsit de impuls fizic, în multe probleme se consideră că acționează ca și cum ar poseda impulsul $\hbar\vec{K}$, numit uneori *impuls cristalin*, denumirea proprie fiind de *cvasiimpuls*.

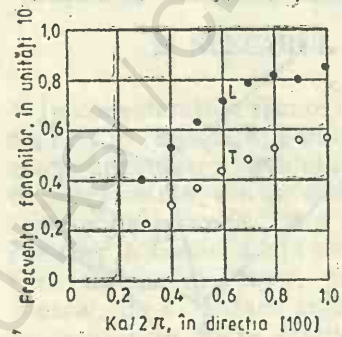


Fig. II.12

Din punct de vedere experimental, ceea ce argumentează încă odată în plus, existența reală a fononilor, spectrul fononic se studiază prin procesul de împrăștiere inelastică a fotonilor de raze X pe fononi, sau a neutronilor termici pe fononi. Spectrul fononic reprezintă dependența frecvenței fononilor de vectorul de undă $\vec{K}$. O asemenea dependență este redată în figura II.12, unde sînt reprezentate curbele de dispersie pentru undele elastice care au direcția de propagare paralelă cu [110] în alumină, obținute prin îm-

prăştierea neelastică a razelor X. În figură sînt date după Walker două ramuri de dispersie pentru undele longitudinale (L) şi transversale (T).

Fig. II.13

Dacă secţiunea eficace de absorbţie a neutronilor termici nu este mare pentru unele specii de nuclee, atunci metoda ideală de studiu a spectrului fononic este împrăştierea inelastică a neutronilor termici. Metoda oferă şi informaţii suplimentare relative la timpul de viaţă al fononilor. Un spectru fononic mai complet, obţinut pe această cale pentru bromura de potasiu la 90 K este redat în figura II.13, după Woods şi colaboratorii. Importanţa acestui spectru constă în faptul că, pe lîngă ramurile acustice longitudinale şi transversale relevă ramurile optice ale spectrului pe direcţia cristalografică [111].

2.1.1. **Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline unidimensionale.** Pentru a explica forma curbelor obţinute experimental pentru spectrul fononic, să considerăm cazul cel mai simplu şi anume vibraţia termică într-un şir reticular simplu. Fie m masa atomilor din şir, a parametrul reticular al şirului, iar u_l, u_{l-a} şi u_{l+a} deplasările atomilor, l, $l-a$ şi $l+a$, faţă de poziţia de echilibru (fig. II.14). În aproximaţia cvasielastică, expresia forţei (II.3) dă $F = -\beta x$, şi deci atomii vor descrie oscilaţii armonice în jurul poziţiei de echilibru. Astfel forţa dintre atomii l şi $l-a$ se scrie $f_{l,\,l-a} = -\beta(u_l - u_{l-a})$ şi analog pentru atomii l şi $l+a$, $f_{l,\,l+a} = -\beta(u_l - u_{l+a})$. Prin urmare asupra atomului l acţionează forţa rezultantă $F = f_{l,\,l-a} + f_{l,\,l+a} = -\beta(2u_l - u_{l-a} - u_{l+a})$.

Ecuaţia de mişcare a atomului l în aproximaţia armonică are forma

$$m\frac{d^2u}{dt^2} + \beta(2u_l - u_{l-a} - u_{l+a}) = 0 \qquad \text{(II.78)}$$

Dînd lui l toate valorile întregi posibile, (II.78) va reprezenta un sistem infinit de ecuaţii cuplate, în care funcţia necunoscută $u_l(t)$ este legată de funcţiile necunoscute $u_{l-a}(t)$ şi $u_{l+a}(t)$. Rezolvarea sistemului de ecuaţii diferenţiale (II.78) apare foarte complicată. În pofida acestui fapt, modelul fizic sugerează un procedeu elementar, care duce la soluţia sistemului (II.78). Asimilînd şirul reticular infinit cu o coardă vibrantă, soluţia se scrie sub forma unei unde progresive monocromatice

$$u(x,\,t) = A\sin(Kx - \omega t);\; K = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \text{(II.79)}$$

sau sub formă exponenţială

$$u(x,\,t) = Ae^{i(Kx-\omega t)}. \qquad \text{(II.80)}$$

Pentru a trece de la soluţia corzii vibrante la cea a şirului reticular, coordonata continuă x se substituie prin ecuaţia şirului reticular (I.1) şi (II.80) devine

$$u_l(t) = Ae^{i(Kan-\omega t)} \qquad \text{(II.81)}$$

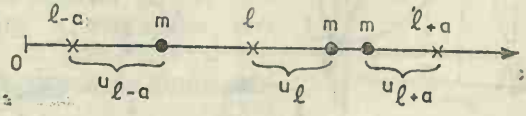


Fig. II.14

Verificînd soluţia (II.81) în sistemul (II.78) rezultă

$$-m\omega^2 = -\beta(2 - e^{-iKa} - e^{iKa}), \tag{II.82}$$

sau pentru că $1/2(e^{-iKa} + e^{iKa}) = \cos Ka$, (II.82) se scrie

$$\omega^2 = 2\frac{\beta}{m}(1 - \cos Ka) = 4\frac{\beta}{m}\sin^2\frac{Ka}{2},$$

sau

$$\omega = \omega_m \left|\sin\frac{Ka}{2}\right| = \omega_m \left|\sin\frac{\pi a}{\lambda}\right|;\ \omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}, \tag{II.83}$$

care reprezintă *legea de dispersie*. Prin urmare pentru un şir reticular are loc dispersia, adică ω depinde neliniar şi periodic de K.

Înlocuind în (II.81) numărul de undă K prin $K' = K + \frac{2\pi s}{a}$, s fiind un număr întreg, noua undă

$$u_n' = Ae^{i(K'an-\omega t)} = Ae^{i(Kan-\omega t)}e^{i2\pi sn} = u_n, \tag{II.84}$$

ceea ce înseamnă că în oricare punct al şirului reticular undele sînt identice, adică din punct de vedere fizic numerele de undă K şi K' sînt indiscernabile.

Atunci este suficient să se studieze variaţia numărului de undă K numai într-un interval de valoarea $\frac{2\pi}{a}$, adică

$$-\frac{\pi}{a} \leqslant K \leqslant \frac{\pi}{a}. \tag{II.85}$$

În aceste condiţii dacă se reprezintă grafic legea de dispersie (II.83) în funcţie de K, se obţine o funcţie periodică, de perioada $\frac{2\pi}{a}$ (fig. II.15); este suficient ca frecvenţa să fie studiată numai în intervalul $0 - K_{max} = \frac{\pi}{a}$, curba fiind simetrică şi periodică. Din condiţia $K_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} = \frac{\pi}{a}$ rezultă $\lambda_{min} = 2a$, adică în şirul reticular nu pot exista unde cu lungimea de undă mai mică decît dublul perioadei şirului. Intervalul de variaţie al numărului de undă K este cuprins între $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ şi se numeşte prima zonă Brillouin. Undei cu cea mai scurtă lungime de undă $\lambda = 2a$ îi corespunde frecvenţa maximă $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$, ceea ce reprezintă o caracteristică esenţială a vibraţiei şirului reticular. Forma curbei de dis-

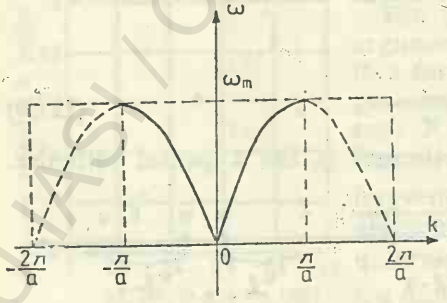


Fig. II.15

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

persie rezultată din studiul vibrației șirului reticular, este analogă curbei experimentale în cazul spectrului fononic pentru aluminiu, cu alte cuvinte descrie din punct de vedere calitativ datele experimentale, ceea ce confirmă afirmația că vibrația rețelei cristaline generează fononi excitați termic. Toate aceste considerații sînt valabile pentru un șir reticular infinit, dar în cazul unui șir reticular limitat, lucrurile se schimbă. Pentru a evita influența atomilor marginali, se dispune un număr mare S de atomi în șir sub formă de cerc cu rază mare. În acest caz condițiile limită se pot înlocui prin condițiile de ciclicitate: $u_{l+s} = u_l$, pentru că $e^{\pm iKaS} = 1$, dacă $KaS = 2\pi s$, de unde rezultă $K = \frac{2\pi}{a}\frac{s}{S}$ și $-\frac{S}{2} \leqslant s \leqslant \frac{S}{2}$. Așadar, într-un șir reticular finit cu S grade de libertate numărul de undă K parcurge S valori în intervalul $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$. K poate fi ales atît de mare, încît să poată fi considerat cvasicontinuu. În aceste condiții pentru că $\omega = f(K)$ și K discret, are sens să se cerceteze numărul modurilor de vibrație cu numere de undă K diferite în intervalul ω, $\omega + d\omega$.

Diferențiind relația de dispersie (II.83) în raport cu K, se obține

$$d\omega = \omega_m \frac{a}{2}\left|\cos\frac{Ka}{2}\right| dK = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\cos\frac{Ka}{2}\right| dK, \qquad \text{(II.86)}$$

iar

$$dK = \frac{2\pi}{aS}\, ds,$$

de unde

$$d\omega = \frac{2\pi}{S}\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\cos\frac{Ka}{2}\right| ds. \qquad \text{(II.87)}$$

Numărul modurilor de vibrație dx în intervalul $d\omega$, de la $-\frac{\pi}{a}$ la $\frac{\pi}{a}$ este

$$dx = 2\, ds = \frac{S}{\pi}\sqrt{\frac{m}{\beta}}\,\frac{d\omega}{\left|\cos\frac{Ka}{2}\right|}. \qquad \text{(II.88)}$$

Cum $\cos\frac{Ka}{2} = \left(1 - \sin^2\frac{Ka}{2}\right)^{1/2} = \left(1 - \frac{\omega^2}{\frac{4\beta}{m}}\right)^{1/2}$ densitatea modurilor de vibrație

$$\frac{dx}{d\omega} = \frac{2S}{\pi}\,\frac{1}{(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}, \qquad \text{(II.89)}$$

relație care reprezentată grafic în funcție de ω, dă dependența din figura II.16.

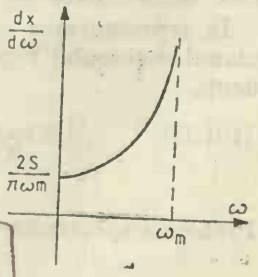


Fig. II.16

Pentru a determina caracterul undelor care se propagă în șirul reticular ca urmare a vibrațiilor termice, să ne referim la viteza de propagare a undelor. După formula lui Newton viteza de propagare a sunetului într-un mediu elastic solid este $v_0 = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2}$.

În cazul şirului reticular $\rho = m/a$, iar modulul de elasticitate $E = \frac{f}{\frac{\Delta l}{l}} =$

$\frac{|f_{i,\,i-a}|}{\frac{|u_i - u_{i-a}|}{a}} = \beta a$. Înlocuind densitatea şi modulul de elasticitate în relaţia pentru viteza sunetului se obţine $v_0 = a\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2}$.

În cazul undelor lungi şi deci valori K mici, sinusul se poate aproxima cu argumentul şi din relaţia de dispersie (II.83) se obţine

$$\omega = 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2} \frac{aK}{2} = v_0 K, \tag{II.90}$$

adică o dependenţă proporţională a frecvenţei de vibraţie de numărul de undă K.

În celelalte cazuri, cînd are loc dispersia, trebuie determinate viteza de fază v_f, cu care se propagă faza undei monocromatice, şi viteza de grup, v_g, cu care se propagă pachetul de unde şi prin urmare energia undelor.

Cum $v_f = \frac{\omega}{K}$ şi $v_g = \left|\frac{d\omega}{dK}\right|$, din (II.90) se obţine că $\frac{d\omega}{dK} = v_0 = \frac{\omega}{K}$, adică pentru undele lungi $v_f = v_g = v_0$.

În cazul dispersiei, deci în cazul general, pentru K nu prea mare,

$$v_f = v_0 \left|\frac{\sin\frac{aK}{2}}{\frac{aK}{2}}\right| \text{ şi } v_g = v_0 \left|\cos\frac{aK}{2}\right|, \tag{II.91}$$

viteza de fază şi viteza de grup scad monoton de la valoarea v_0 şi pînă la $\frac{2a}{\pi}\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2}$ cînd $K = \pi/a$, respectiv pînă la zero în cazul vitezei de grup.

2.1.1.1. *Cuantificarea oscilaţiilor termice ale şirului reticular.* Întrucît atomii şirului reticular efectuează oscilaţii cuplate, sau reprezintă un sistem de oscilatori cuplaţi, deplasările lor de mică amplitudine pot fi reprezentate sub forma unei serii de oscilaţii normale. După cum s-a mai spus, energia fiecărui oscilator este cuantificată, iar valoarea cuantei de energie este determinată de către frecvenţa oscilaţiei normale corespunzătoare.

În reprezentarea „oscilaţiilor normale" pentru şirul reticular, hamiltonianul sistemului reprezintă suma hamiltonienilor unor oscilatori independenţi.

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m}\sum_i \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2}\beta\sum_i (u_i - u_{i+a})^2. \tag{II.92}$$

Problema spectrului energetic se rezolvă plecînd de la relaţia de comutare

$$[\hat{u}_i,\ \hat{p}_{i'}] = i\hbar\,\delta_{ii'}. \tag{II.93}$$

Pentru diagonalizarea hamiltonianului (II.92) se introduc noi operatori ca transformate Fourier ale vechilor operatori

$$\hat{U}_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{iKl} \hat{u}_l \text{ și } \hat{P}_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-iKl} \hat{p}_l. \tag{II.94}$$

Dacă șirul reticular conține $S = Na$ atomi, atunci K poate lua una din valorile permise

$$K = \frac{2\pi s}{Na} = \frac{2\pi s}{S}.$$

Luînd transformatele inverse (II.94), rezultă

$$\hat{u}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_K e^{-iKl} \hat{U}_K \text{ și } \hat{p}_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_K e^{iKl} \hat{P}_l. \tag{II.95}$$

Se poate arăta ușor că

$$[\hat{U}_K, \hat{P}_{K'}] = i\hbar\, \delta_{KK'}. \tag{II.96}$$

Noii operatori $\hat{U}_K$ și $\hat{P}_K$ sînt nehermitici și deci satisfac unor relații de conjugare canonică mai complicate

$$\hat{U}_K^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{-iKl} \hat{u}_l^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i(-K)l} \hat{u}_l = \hat{U}_{-K}. \tag{II.97}$$

În mod analog se poate arăta că

$$\hat{P}_K^* = \hat{P}_{-K}. \tag{II.98}$$

Această complicație poate fi depășită scriind hamiltonianul (II.92) sub altă formă

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_K \left\{ \frac{1}{2m} \hat{P}_K^* \hat{P}_K + B(k)\, \hat{U}_K^* \hat{U}_K \right\}, \tag{II.99}$$

unde s-a notat

$$B(K) = 2\beta(1 - \cos Ka). \tag{II.100}$$

În acest fel hamiltonianul este scris sub forma sumei patratelor impulsurilor și deplasărilor ce corespund coordonatelor normale, iar frecvența oscilațiilor normale sub forma (II.83).

Pentru diagonalizarea hamiltonianului (II.99) se introduc operatorii:

$$\hat{a}_K = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\, \omega_K m}} (\hat{P}_K - im\, \omega_K \hat{U}_K^*) = A\, \hat{P}_K - AB\, \hat{U}_{-K},$$

$$\hat{a}_K^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\, \omega_K m}} (\hat{P}_K^* + im\, \omega_K \hat{U}_K) = A\, \hat{P}_{-K} + AB\, \hat{U}_K \tag{II.101}$$

și analog

$$\hat{a}_{-K} = A\, \hat{P}_{-K} - AB\, \hat{U}_K,$$

$$\hat{a}_{-K}^+ = A\, \hat{P}_K + AB\, \hat{U}_{-K}$$

BCU IAȘI - UNIVERSITY LIBRARY

Se verifică uşor că noii operatori introduşi satisfac relaţiile de comutare

$$[\hat{a}_K, \hat{a}_K^+] = \delta_{KK'}, \text{ şi } [\hat{a}_{-R}, \hat{a}_K] = 0. \tag{II.102}$$

Rezolvînd sistemul (II.101) în raport cu $\hat{P}_K$, $\hat{P}_K^*$, $\hat{U}_K$ şi $\hat{U}_K^*$ rezultă expresiile

$$\hat{P}_K = \frac{1}{2}(2\hbar\,\omega_K\, m)^{1/2}(\hat{a}_R + \hat{a}_{-K}^+),$$

$$\hat{P}_{-R} = \frac{1}{2}(2\hbar\,\omega_K\, m)^{1/2}(\hat{a}_{-R} + \hat{a}_K^+) = \hat{P}_K^*,$$

$$\hat{U}_{-K} = \frac{(2\hbar\,\omega_K\, m)^{1/2}}{2i\, m\,\omega_K}(\hat{a}_{-K}^+ + \hat{a}_K) = \hat{U}_K^*,$$

$$\hat{U}_K = \frac{(2\hbar\,\omega_K\, m)^{1/2}}{2i\, m\,\omega_K}(\hat{a}_K^+ - \hat{a}_{-K}), \tag{II.103}$$

$$B(k) = \omega_K^2\, m.$$

Revenind cu expresiile (II.103) în (II.99) se obţine:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{4}\sum_K \hbar\omega_K(\hat{a}_K^+\hat{a}_K + \hat{a}_K\hat{a}_K^+ + \hat{a}_{-K}^+\hat{a}_{-K} + \hat{a}_{-K}\hat{a}_{-K}^+) =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_K \hbar\omega_K(\hat{a}_K^+\hat{a}_R + \hat{a}_K\hat{a}_K^+). \tag{II.104}$$

Cu ajutorul relaţiilor (II.94) şi (II.101) se pot descrie orice proprietăţi dinamice ale reţelei cristaline.

Excitările elementare asociate coordonatelor normale ale reţelei cristaline reprezintă unde plane cu frecvenţa ω_K, iar relaţia de dispersie (II.83) defineşte viteza de fază a acestor unde, unde care constituie un sistem de *cvasiparticule* denumite *fononi*.

Stările proprii ale hamiltonianului (II.104) se scriu sub forma

$$|n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots\rangle = |n_1\rangle \ldots |n_k\rangle \ldots \tag{II.105}$$

Prin urmare, în starea cuantică corespunzătoare oscilaţiei normale K, există n_K fononi.

2.1.2. **Oscilaţiile termice ale reţelei cristaline unidimensionale complexe.** Dacă şirul reticular este format din două sorturi diferite de atomi cu masele m_1 şi m_2, şirul reticular se numeşte complex, iar caracterul oscilaţiilor termice se complică, celula elementară conţinînd doi atomi. Astfel, într-un cristal, spectrul fononic este modificat de către defectele reţelei şi de către atomii de impurităţi.

Notînd prin u_l, u_{l-1}, u_{l+1} şi v_l, v_{l-1}, v_{l+1} deplasările atomilor de masă m_1 şi respectiv m_2, iar prin β constanta elastică dintre doi atomi vecini (fig. II.17) se pot scrie ecuaţiile de mişcare

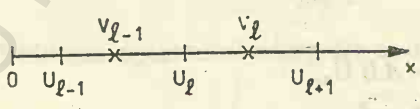


Fig. II.17

$$m_1\frac{d^2u_l}{dt^2} = -\beta(2u_l - v_{l-1} - v_l)$$

$$\text{şi } m_2\frac{d^2v_l}{dt^2} = -\beta(2v_l - u_{l+1} - u_l). \tag{II.106}$$

Prin analogie cu cazul şirului reticular simplu, soluţiile sistemului sînt de forma

$$u_l = Ae^{i(Kal-\omega t)} \text{ şi } v_l = Be^{i(Kal-\omega t)}. \tag{II.107}$$

Substituind (II.107) în (II.106) se obţin ecuaţiile

$$\begin{aligned} -\omega^2 m_1 A &= \beta B(1 + e^{-iKa}) - 2\beta A, \\ -\omega^2 m_2 B &= \beta A(e^{iKa} + 1) - 2\beta B, \end{aligned} \tag{II.108}$$

care, ordonate, reprezintă un sistem liniar şi omogen de ecuaţii cu necunoscutele A şi B

$$\begin{aligned} (2\beta - m_1\omega^2)A - \beta(1 + e^{-iKa})B &= 0, \\ -\beta(e^{iKa} + 1)A + (2\beta - m_2\omega^2)B &= 0. \end{aligned} \tag{II.109}$$

Sistemul admite o soluţie diferită de cea trivială numai dacă determinantul sistemului este nul, adică

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m_1\omega^2 & -\beta(1 + e^{-iKa}) \\ -\beta(1 + e^{iKa}) & 2\beta - m_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{II.110}$$

sau dezvoltînd determinantul

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2\beta(m_1 + m_2)\omega^2 + 2\beta^2(1 - \cos ka) = 0. \tag{II.111}$$

Rezolvînd ecuaţia bipatrată rezultă

$$\begin{aligned} \omega_{ac} = \omega_1^2 &= \omega_0^2\left\{1 - \sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2 \frac{ka}{2}}\right\}, \\ \omega_{op} = \omega_2^2 &= \omega_0^2\left\{1 + \sqrt{1 - \alpha^2 \sin^2 \frac{ka}{2}}\right\}, \end{aligned} \tag{II.112}$$

unde s-a notat

$$\omega_0^2 = \frac{\beta(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \quad \text{şi} \quad \alpha^2 = 4\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}.$$

Pentru cazul $m_1 = m_2$, $\alpha = 1$ şi prin urmare $\alpha^2 \sin^2 \frac{Ka}{2} \leqslant 1$, ceea ce asigură că ω_1 şi ω_2 să fie mărimi reale. În felul acesta soluţiile (II.107) satisfac ecuaţiile (II.106) dacă ω şi K sînt legate prin relaţiile de dispersie (II.112), la fel ca şi în cazul reţelei simple. Există însă şi deosebiri, pentru că relaţiile de dispersie (II.112) definesc două ramuri ale spectrului fononic şi anume: $\omega_1 = \omega_{ac}$ reprezintă ramura acustică, iar $\omega_2 = \omega_{op}$ ramura optică.

La fel ca şi în cazul şirului reticular simplu, se poate limita variaţia numărului de undă K în intervalul $\left(0\,;\pm\frac{\pi}{a}\right)$. În felul acesta expresiile (II.112) devin pentru $K = 0$, $\omega_{ac}(0) = 0$ şi $\omega_{op}(0) = 2\omega_0$, iar pentru $K = \frac{\pi}{a}$, $\omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \omega_0\sqrt{1 - \sqrt{1 - \alpha^2}}$ şi $\omega_{op}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \omega_0\sqrt{1 + \sqrt{1 - \alpha^2}}$.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din aceste valori se poate constitui relaţia de ordonare a frecvenţelor $\omega_{op}(0) = 2\omega_0 > \omega_{op}\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_{ac}(0) = 0$, care facilitează mult interpretarea şi mai ales reprezentarea spectrului fononic.

Din relaţiile de dispersie (II.112) pentru $Ka \ll 1$, sau pentru $\lambda \gg a$, $\sin\frac{Ka}{2} \approx \frac{Ka}{2}$, iar prin dezvoltarea după regula binomului, a radicalilor, rezultă expresiile aproximative

$$\omega_{ac} \approx \frac{1}{\sqrt{8}}\omega_0 \alpha aK \sim K,$$

$$\omega_{op} \approx 2\omega_0\left(1 - \frac{\alpha^2 a^2}{32}K^2\right). \qquad \text{(II.113)}$$

Din relaţiile de dispersie (II.112) pentru $K = \frac{\pi}{a}$ se poate arăta simplu că dacă $\alpha^2 \neq 1$, $\left(\frac{d\omega_1}{dK}\right)_{\pi/a} = \left(\frac{d\omega_2}{dK}\right)_{\pi/a} = 0$, adică la marginea primei zone Brillouin ramurile de dispersie au un extremum. Din (II.113) se vede că $\omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right)$ are un maxim, iar $\omega_{op}\left(\frac{\pi}{a}\right)$ un minim. Pe baza acestor considerente şi a relaţiilor de ordonare, se ajunge la dependenţa uniformă de K a ramurilor de dispersie definite de (II.113) aşa cum este reprezentat în figura II.18.

O asemenea dependenţă are loc cînd $\alpha^2 < 1$, deci pentru $m_1 \neq m_2$. Aşadar, spectrul fononic pentru un şir reticular complex este format dintr-o ramură acustică şi dintr-una optică, faţă de o singură ramură acustică în cazul şirului reticular simplu.

Din (II.112) se vede că în cazul $m_1 = m_2$, $\alpha = 1$, deci cînd şirul reticular conţine doi atomi pe celulă, spectrul de vibraţie are aceeaşi formă, cu o ramură de vibraţie acustică şi cu una optică, însă spre deosebire de cazul $m_1 \neq m_2$, pentru $K = \frac{\pi}{a}$ cele două ramuri de vibraţie au un punct comun, adică reprezintă un caz degenerat (zona interzisă dispare). Din acest punct de vedere şirul reticular, sau în general reţeaua cristalină poate fi considerată complexă şi cînd conţine doi sau mai mulţi atomi pe celula elementară.

Trebuie remarcat faptul că nodurile reţelei cristaline într-un şir reticular pot vibra atît longitudinal, cît şi transversal, modurile transversale fiind degenerate. Modurile de vibraţie longitudinale (L) se caracterizează printr-o energie mai mare faţă de cele transversale (T), acustice şi optice, aşa cum se poate vedea din figura II.19. În figură sînt redate rezultatele experimentale obţinute de către J. L. Warren şi colaboratorii, pentru cristalul (plan reticular) de diamant. Ramurile modurilor de vibraţie transversale (TA) şi (TO), transversal acustic şi transversal optic sînt dublu degenerate. În figură vectorul de undă redus este orientat pe direcţia [100] şi [111], rele-

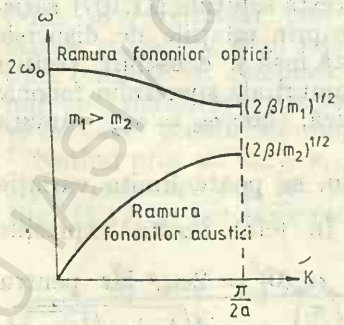


Fig. II.18

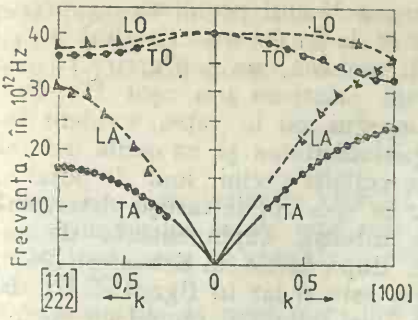


Fig. II.19

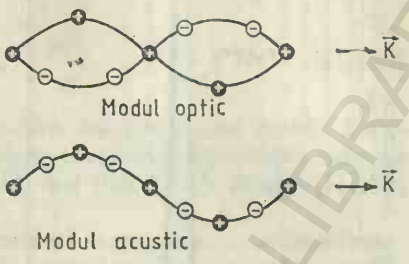


Fig. II.20

vînd încă o particularitate: faptul că energia modurilor de vibrație este anizotropă, fiind mai mare pe direcția [100] față de direcțiile echivalente [111] și [222].

Modurile transversale, optice și acustice, pentru un șir reticular biatomic complex, sînt redate în figura II.20.

Din (II.109) pentru $K = 0$, și $\omega_{ac} = 0$, rezultă $(A/B)_{ac} = 1$, iar din (II.108) pentru $K = 0$ se obține $A/B = 1$, $\frac{m_2}{m_1} = -(A/B)_{op} = -1$. Prin urmare nodurile rețelei în ramura acustică vibrează în fază, iar în ramura optică vibrează în opoziție de fază, însă centrul lor de inerție este fix. În cazul în care cei doi atomi ai rețelei cristaline sînt ionizați de semn opus, se poate excita o mișcare de același tip prin cîmpul electric al unei unde luminoase, motiv pentru care ramura se numește ramură optică de vibrație.

În figura II.18 se vede că în spectrul fononic, la valori $K = \pm \frac{\pi}{a}$, pentru frecvențele cuprinse între $(2\beta/m_2)^{1/2}$ și $(2\beta/m_1)^{1/2}$ nu există soluții de tipul undei, aceasta reprezentînd o caracteristică esențială a undelor elastice în șirul reticular complex, sau mai general, în rețelele cristaline complexe. Cu alte cuvinte, la marginea primei zone Brillouin, pentru $K = \pm \frac{\pi}{a}$, se formează o zonă sau o bandă de frecvențe sau energii interzise. Într-adevăr, dacă se caută soluții ale ecuațiilor de mișcare cu ω real în această zonă, se obțin pentru vectorul de undă valori complexe. Din acest punct de vedere, ne putem imagina cristalul ca un model energetic alcătuit din benzi energetice cu moduri de vibrație permise, separate prin benzi energetice cu moduri de vibrație interzise, sau cu zone permise și zone interzise, pentru domeniul spectrului corespunzător $0 \div 50 \cdot 10^{12}$ Hz.

Așa cum s-a mai remarcat, pentru $m_1 = m_2$, zona interzisă dispare, rețeaua devenind complexă prin faptul că are mai mulți atomi pe celula elementară.

Dacă atomii de impuritate au o distribuție ordonată în rețeaua cristalină, așa cum a fost cazul în șirul reticular complex, cu doi atomi pe celulă, spectrul fononic are forma deja prezentată pentru un compus chimic ordonat. Dacă însă distribuția impurității este statistică, atunci spectrul fononic se schimbă radical, apar în spectru fononi localizați, ramurile lor de vibrație fiind situate în zona interzisă.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

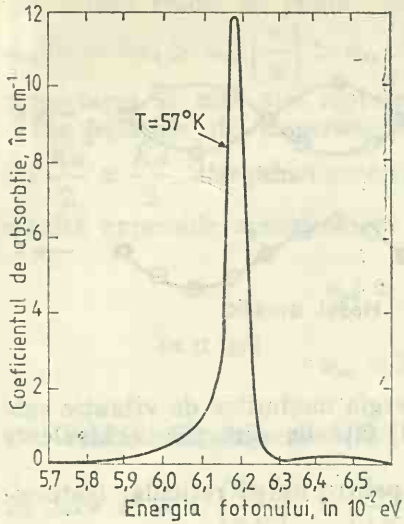


Fig. II.21

Pentru a lămuri problema să presupunem că în structura cristalină a clorurii de potasiu, un ion greu Cl^- este substituit printr-un ion ușor H^-. Prezența acestui ion în rețea, evident încalcă periodicitatea și va oscila defazat față de ceilalți vecini, ioni de potasiu, K^+, iar în spectrul infraroșu determină o linie intensă, suplimentară, de absorbție, după datele lui Schaefer (1960), așa cum este redat în figura II.21. În ipoteza unei interacții numai cu vecinii cei mai apropiați de K^+, dacă m_1 este masa ionului H^- și m_2 masa ionilor K^+, u_0 deplasarea ionului H^-, iar u_{-1} și u_{+1} deplasările ionului K^+, respectiv u_{+2} ale ionului Cl^-, atunci, în ipotezea că între toți ionii sînt aceleași constante elastice β, ecuațiile de mișcare se pot scrie:

$$m_1 \frac{d^2u_0}{dt^2} = -\beta(2u_0 - u_{-1} - u_{+1}),$$

$$m_2 \frac{d^2u_{+1}}{dt^2} = -\beta(2u_{+1} - u_0 - u_{+2}). \qquad \text{(II.114)}$$

Pentru găsirea modurilor de vibrație ale ionului ușor $m_1 < m_2$ se caută o soluție care să se amortizeze exponențial atunci cînd crește depărtarea de nodul $l = 0$ și care la limita $m_1 \to m_2$ să coincidă cu modul normal de vibrație al rețelei neperturbate. Această soluție la marginea zonei Brillouin $K = \pm \frac{\pi}{a}$ este de forma

$$u_l = Ae^{iKla}\, e^{-i\omega t} = Ae^{\pm i\pi n}\, e^{i\omega t} = A(-1)^l\, e^{-i\omega t} \qquad \text{(II.115)}$$

pentru rețeaua neperturbată, iar pentu rețeaua perturbată are forma

$$u_l = A(-1)^l\, e^{-i\omega t}\, e^{-|l|\alpha}, \qquad \text{(II.116)}$$

α fiind încă nedeterminat. Înlocuind (II.116) în prima ecuație (II.114) rezultă

$$\omega^2 = (\beta/m_1)(2 + 2e^{-\alpha}), \qquad \text{(II.117)}$$

iar în ultima ecuație (II.114) rezultă

$$\omega^2 = \left(\frac{\beta}{m}\right)(2 + e^{-\alpha} + e^{\alpha}). \qquad \text{(II.118)}$$

Ecuațiile (II.117) și (II.118) formează un sistem compatibil numai pentru soluția $e^{\alpha} = \frac{2m - m_1}{m}$ și deci

$$\omega^2 = (4\beta/m)\frac{m^2}{2mm_1 - m_1^2}, \qquad \text{(II.119)}$$

unde $(4\beta/m)^{1/2}$ reprezintă frecvența maximă a rețelei, neperturbate, ω_0, pentru care $m_1 = m$. Dacă $m_1 \ll m$, atunci neglijînd pe m_1^2 din numitorul relației (II.119) aceasta devine

$$\omega^2 = \omega_0^2 \frac{m}{2m_1}, \quad \omega_0^2 = \frac{4\beta}{m}, \tag{II.120}$$

și reprezintă modurile de vibrație ale fononilor localizați sau locali. Frecvența modurilor locale este mai mare decît maximul frecvenței într-un cristal pur, ceea ce rezultă în mod evident din cele două relații (II.119) sau (II.120).

Impuritățile de masă mare pot genera moduri rezonante, cvasilocalizate, avînd frecvența situată în zona permisă fononilor din cristalul gazdă. Aceste moduri de vibrație se caracterizează printr-o creștere remarcabilă a amplitudinii de vibrație a atomului de impuritate.

2.1.3. **Oscilațiile termice ale rețelei cristaline tridimensionale complexe.** Referindu-ne la vibrațiile longitudinale ale șirului reticular complex, s-a putut constata că spectrul fononic constă din două ramuri de vibrație — una acustică și alta optică. Generalizînd problema, într-o rețea cristalină bidimensională complexă se vor genera două ramuri acustice și două ramuri optice, și în final, într-o rețea cristalină tridimensională complexă se vor genera trei ramuri acustice și trei ramuri optice.

În cazul cel mai general, să considerăm o rețea cristalină tridimensională complexă ce conține p atomi diferiți în celula elementară, caracterizați prin masa m_l ($l = 1, 2, \ldots, p$). Pentru a evita problemele de limită se va lua în considerare numai starea atomilor situați într-un *domeniu fundamental* al cristalului de volum V, de forma unui paralelipiped construit pe vectorii de bază $S\vec{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) unde S este un număr par mare. Între volumul cristalului și domeniul fundamental există relația evidentă $V = S^3(\vec{a}_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]) = N\Omega$, Ω fiind volumul celulei elementare. Poziția atomului j din a n-a celulă elementară este fixată prin vectorul de poziție

$$\vec{r}_n^{\,l} = \vec{a}_n + \vec{r}^{\,l} \tag{II.121}$$

$\vec{a}_n$ fiind vectorul rețelei directe iar $\vec{r}^{\,l}$ vectorul de poziție al atomului j în celula elementară. Deplasarea față de poziția de echilibru a atomului j din celula elementară n se notează prin $\vec{v}_n^{\,l}$ iar proiecțiile pe axele unui reper cartezian ortogonal tridimensional prin $v_{n\alpha}^{l}(\alpha = x, y, z)$. Cum în stare de echilibru derivata energiei potențiale în raport cu deplasarea $\left(\frac{\partial U}{\partial v_{n\alpha}^{l}}\right)_0 = 0$, înseamnă că dezvoltarea în serie a energiei potențiale începe cu termenul patratic

$$\frac{1}{2}\sum_{nn'll'\alpha\beta} U_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\,l' \\ n\,n' \end{pmatrix} v_{n\alpha}^{l}\, v_{n'\beta}^{l'} = \frac{1}{2}\sum_{nn'll'\alpha\beta}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v_\alpha^l\, \partial v_\beta^{l'}}\right)_{00} v_{n\alpha}^{l}\, v_{n'\beta}^{l'}$$

și deci ecuațiile clasice de mișcare ale atomilor celulei elementare, în aproximația armonică se scriu sub forma

$$m_l \frac{\mathrm{d}^2 v_{n\alpha}^{l}}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\partial U}{\partial v_{n\alpha}^{l}} = -\sum_{n'l'\beta} U_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\,l' \\ n\,n' \end{pmatrix} v_{n'\beta}^{l'}, \tag{II.122}$$

unde $(n = 1, 2, \cdots N; l = 1, 2, \ldots, p; \alpha = x, y, z)$; ceea ce reprezintă un sistem liniar de ecuații diferențiale de ordinul doi cu $3lN$ funcții necunoscute $v^l_{n\alpha}(t)$.

Procedeul de rezolvare a sistemului este cel uzual, încercînd o soluție de forma

$$\tilde{v}^l_{n\alpha} = A^l_\alpha(K)\, e^{i(\vec{K}\vec{a}_n - \omega t)}, \tag{II.123}$$

unde $A^l_\alpha(\alpha = x, y, z)$ este proiecția amplitudinii $\vec{A}^l$, diferită pentru atomi diferiți, pe axele de coordonate, $\tilde{v}^l_{n\alpha}$ este o mărime complexă, și deci $v^l_{n\alpha} = Re(\tilde{v}^l_{n\alpha})$.

Substituind (II.123) în (II.122) se obține sistemul de ecuații liniare și omogene cu $3p$ necunoscute A^l_α

$$m_l\, \omega^2 A^l_\alpha = \sum_{l'\beta} C^{ll'}_{\alpha\beta}\, A^{l'}_\beta, \tag{II.124}$$

unde s-a notat prin

$$C^{ll'}_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \sum_{n'} U_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l\, l' \\ n\, n' \end{pmatrix} e^{i\vec{K}(\vec{a}'_n - \vec{a}_n)}. \tag{II.125}$$

Sistemul (II.124) se poate scrie într-o formă mai compactă

$$\sum_{l'\beta} \{C^{ll'}_{\alpha\beta} - m_{l'}\, \omega^2\, \delta_{ll'}\, \delta_{\alpha\beta}\} A^{l'}_\beta = 0, \tag{II.126}$$

Sistemul (II.126) admite o soluție diferită de cea trivială, numai dacă determinantul sistemului este nul, adică

$$| C^{ll'}_{\alpha\beta} - m_{l'}\, \omega^2\, \delta_{ll'}\, \delta_{\alpha\beta} | = 0. \tag{II.127}$$

Această ecuație caracteristică de gradul $3p$ se poate scrie explicit sub forma

$$\begin{vmatrix} C^{11}_{xx} - m_1\omega^2, & C^{11}_{xy}, & C^{11}_{xz}, C^{12}_{xx}, \ldots, C^{1p}_{xz} \\ C^{11}_{yx}, & C^{11}_{yy} - m_1\omega^2, & C^{11}_{yz}, C^{12}_{yx}, \ldots, C^{1p}_{yz} \\ \ldots & \ldots & \ldots \ldots \ldots \ldots \\ C^{p1}_{zx}, & C^{p1}_{zy}, & C^{p1}_{zz}, C^{p2}_{zz}, \ldots, C^{pp}_{zz} - m_p\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{II.128}$$

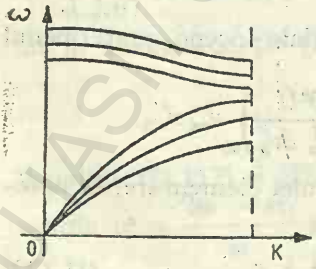


Fig. II.22

care dă $3p$ rădăcini diferite $\omega_j(\vec{K})$, $(j = 1, 2, \ldots, 3p)$ pentru vibrațiile longitudinale și tot atîtea pentru vibrațiile transversale dublu degenerate. Fără a intra în alte detalii, din totalul de $3p$ ramuri de vibrație, trei sînt acustice și $(3p - 3)$ optice. Forma și dispoziția ramurilor acustice și optice de vibrație este redată în figura II.22.

Pentru ilustrare în cazul tridimensional pe o rețea cristalină simplă sînt redate curbele expe-

rimentale ale spectrului fononic pe direcţia [110], la 300 K în aluminiu, după Wallis (fig. II.23). Rezultatele confirmă concluziile teoretice, în sensul că pentru o reţea cristalină tridimensională simplă există trei ramuri de vibraţie acustice una longitudinală şi două transversale, în deplin acord cu posibilităţile de polarizare ale fononilor.

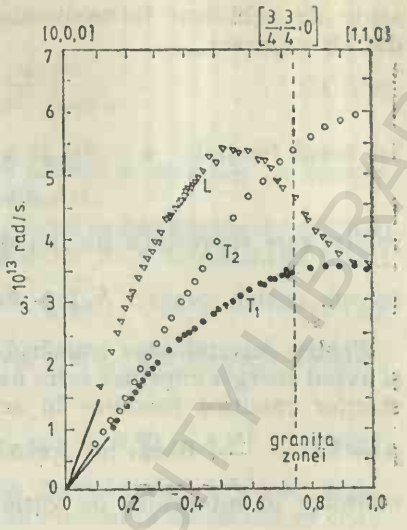


Fig. II.23

La fel ca şi în cazul unidimensional condiţiile de limită se pot înlocui cu condiţiile de ciclicitate ale lui Born şi Karman, mai puţin evidente de această dată, care se reduc la condiţia ca $v^{l}_{n\alpha}$ — cîmpul ondulatoriu proporţional cu $e^{i\vec{K}\vec{r}_n}$ să rămînă invariabil pentru o deplasare de orice vector $\vec{Sa_i}$.

2.1.3.1. *Proprietăţile şi statistica fononilor.* Am văzut că excitările energetice elementare $\hbar\omega$, asociate modurilor normale de vibraţie ale reţelei cristaline reprezintă un sistem de cvasiparticule, denumite fononi, cărora li se ataşează un cvasiimpuls $\hbar\vec{K}$. Fononii — prin interacţiune cu electronii sau cu alte particule — se pot emite şi se pot absorbi, sau în alţi termeni, se pot crea şi se pot anihila. În mod similar se comportă fononii în procesele de conducţie termică, în procesul de ciocnire trebuind să participe cel puţin trei fononi. După cum s-a văzut, fononii se generează numai la temperaturi $T > 0$ K. Cu alte cuvinte, oscilaţiile de zero ale reţelei cristaline nu generează fononi. Denumirea de cvasiparticulă pentru fonon, derivă din faptul că în multe privinţe fononii se comportă diferit faţă de comportarea unui gaz de particule. Spre exemplu, prin ciocnirea fononilor cu electronii, sau unii cu alţii, fononii se creează şi se anihilează. Numărul mediu de fononi este funcţie de temperatură, deci se determină prin V şi T, în timp ce pentru un gaz de particule cei trei parametrii de stare V, T şi N sînt independenţi. Prin urmare, numărul fononilor se obţine din condiţia de echilibru ca energia liberă $F(T, V, N)$ să fie minimă. Astfel din termodinamică se ştie că diferenţiala potenţialului termodinamic pentru un sistem cu număr variabil de particule

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \, dN_i \qquad \text{(II.129)}$$

permite determinarea potenţialului chimic μ_i în stare de echilibru, adică

$$\left(\frac{dF}{dN_i}\right)_{T,V} = \mu_i = 0. \qquad \text{(II.130)}$$

Prin faptul că fononii sînt caracterizaţi din punct de vedere cuantic prin stare de spin zero, deci cu spin număr întreg, ei satisfac statisticii cuantice Bose-Einstein. Conform acestei statistici numărul cvasiparticulelor în

stare de echilibru termodinamic într-o stare cuantică determinată este dat de expresia

$$n = (e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} - 1)^{-1}, \qquad k_0 = 1. \tag{II.131}$$

În cazul fononilor $\varepsilon = \hbar\omega$ și $\mu = 0$, deci

$$n = (e^{\varepsilon/T} - 1)^{-1}, \tag{II.132}$$

relație care reprezintă funcția de distribuție a lui Planck, valabilă pentru fotoni. Astfel, pentru $k_0 T \gg \hbar\omega$, $n \approx \frac{k_0 T}{\hbar\omega}$, iar pentru $k_0 T \ll \hbar\omega$, $n \approx e^{-\frac{\varepsilon}{T}}$.

Pentru determinarea numărului de fononi dN în volumul V al cristalului și având energia cuprinsă între $\hbar\omega$ și $\hbar(\omega + d\omega)$, trebuie determinat numărul stărilor cuantice fononice în acest interval energetic. Prin urmare, dacă $p = \hbar K = \frac{\hbar\omega}{v_0}$, dacă în aproximația Debye $\omega = v_0 K$, numărul stărilor cuantice în intervalul de variație al impulsului dp este

$$dx = 3\,\frac{4\pi p^2\,dpV}{(2\pi)^3} = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\,\omega^2\,d\omega, \quad \hbar = 1 \tag{II.133}$$

unde factorul trei ia în considerare posibilitățile de polarizare ale fononilor: una longitudinală și două transversale.

Numărul fononilor

$$dN = n\,dx = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\,\frac{\omega^2\,d\omega}{e^{\omega/T} - 1}, \tag{II.134}$$

iar energia lor este

$$d\mathcal{E} = \omega dN = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\,\frac{\omega^2\,d\omega}{e^{\omega/T} - 1}, \quad \hbar = 1. \tag{II.135}$$

Integrînd (II.134) va rezulta numărul fononilor în volumul V.

$$N = \int dN = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\int_0^{\omega_m} \frac{\omega^2\,d\omega}{e^{\omega/T} - 1} = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3}\,T^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2\,dx}{e^x - 1}, \tag{II.136}$$

unde prin Θ s-a notat temperatura caracteristică Debye.

Pentru $T \ll \Theta$, se poate înlocui limita superioară prin ∞, și numărul fononilor este

$$N \sim VT^3 \tag{II.137}$$

Pentru $T \gg \Theta$, $e^x - 1 \approx x$, și

$$N \sim VT \tag{II.138}$$

Fig. II.24

Din (II.137) și (II.138) se poate reprezenta dependența de temperatură a densității fononilor, așa cum este redat în figura II.24.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrînd (II.135) se obține

$$\mathcal{E} = \int d\mathcal{E} = \frac{3V}{2\pi v_0^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 \, d\omega}{e^{\omega/T} - 1}, \qquad \text{(II.139)}$$

adică energia oscilațiilor normale ale rețelei cristaline coincide cu energia fononilor, distribuiți după statistica Bose-Einstein.

2.1.3.2. *Energia internă a rețelei cristaline.* Dacă în hamiltonianul (II.104) se face particularizarea pentru un singur oscilator $K = 1$, acesta ia forma

$$\hat{\mathcal{H}} = 1/2\omega(a^+a + aa^+), \qquad \hbar = 1. \qquad \text{(II.140)}$$

Aplicînd hamiltonianul asupra vectorului de stare $|n\rangle$ rezultă valoarea proprie a hamiltonianului

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = 1/2\omega(a^+a + aa^+)|n\rangle = \omega(n + 1/2) = \mathcal{E}_n. \qquad \text{(II.141)}$$

Această valoare proprie reprezintă energia oscilatorului armonic liniar.

Întrucît cristalul poate fi reprezentat ca un ansamblu de oscilatori cuantici, în primă aproximație, armonici liniari, se poate calcula valoarea medie a energiei cristalului, energia lui internă.

Probabilitatea ca în stare de echilibru statistic a oscilatorului aflat în starea cuantică n caracterizat prin energia dată conform distribuției Boltzmann, $w_n = c\, e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}$, constanta de proporționalitate fiind determinată din condiția de normare $\sum_n w_n = c \sum_n e^{\varepsilon_n/T} = 1$, de unde se obține $c = \left(\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}}\right)^{-1}$. Astfel valoarea medie a energiei sistemului de oscilatori este dată de suma energiei ε_n, multiplicată prin valoarea probabilității corespunzătoare stării respective w_n adică

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n w_n = c \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n/T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}}. \qquad \text{(II.142)}$$

Observînd că în numitorul expresiei (II.142) figurează suma de stare Z, aceasta se mai poate scrie și sub forma

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \ln Z, \qquad \text{(II.143)}$$

unde

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{T}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\omega}{T}} e^{-\frac{\omega}{2T}} = e^{-\frac{\omega}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\omega}{T}} =$$

$$= e^{-\frac{\omega}{2T}} \left[1 + e^{-\frac{\omega}{T}} + e^{-\frac{2\omega}{T}} + \ldots\right] = \frac{e^{-\frac{\omega}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\omega}{T}}},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultă

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\omega}{2} + \frac{\omega}{e^{\omega/T} - 1}. \tag{II.144}$$

Termenul independent de temperatură, $\frac{\omega}{2}$, se numește energia de zero a oscilatorului, despre care se spunea că nu generează fononi.

Generalizînd expresia (II.144) pentru modurile de vibrație acustice și optice ale rețelei cristaline tridimensionale, se ajunge la expresia energiei interne a cristalului aflat în stare de echilibru termodinamic, ceea ce se face ușor atașînd frecvenței indicii ce caracterizează ramura de vibrație l și starea cuantică K și însumînd pe toate ramurile și stările

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \sum_{l=1,\,K}^{3} \frac{\omega_{lK}}{e^{\omega_{lK}/T} - 1} + \sum_{l=4,\,K}^{3p} \frac{\omega_{lK}}{e^{\omega_{lK}/T} - 1}, \tag{II.145}$$

unde energia de zero $\mathcal{E}_0 = \sum_{l=1,\,K}^{3} \frac{\omega_{lK}}{2}$.

2.2. SPECTRUL ENERGETIC ELECTRONIC

Examinînd mai profund edificiul structural, alături de spectrul energetic al rețelei cristaline (spectrul fononic), vom căuta starea energetică a sistemului electronic într-un alt profil decît cel dezvăluit în alcătuirea legăturilor în cristal, vom urmări starea electronului în cîmpul periodic al rețelei cristaline.

2.2.1. **Starea electronului în cristalul ideal.** Fie un cristal ideal, constituit dintr-un număr foarte mare de ioni identici, sarcinile pozitive fiind compensate de către sarcinile negative ale electronilor din învelișul electronic (electronii de valență în cristalele ionice covalente sau electronii de conducție în cristalele metalice).

Stările staționare ale sistemului complex considerat din ioni și electroni, pot fi descrise global cu ajutorul ecuației lui Schrödinger:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_{R_I}^2 + E - V(r,\, R) \right\} \Psi = 0, \; \hbar = 1 \tag{II.146}$$

unde

$$V(r,\, R) = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} e^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{r_{iI}}, \tag{II.147}$$

m fiind masa electronului, M_I — masa ionului I, $\vec{r}_i$ și $\vec{R}_I$ — raza vectoare a electronului i și respectiv a ionului I; R_{IJ}, r_{ij} și r_{iI} distanța dintre nucleele și electronii corespunzători: Z_I, Z_J numărul atomic a nucleelor I și J, iar E valoarea proprie a hamiltonianului.

Comportarea fizică a sistemului reprezentată de ecuația (1) fiind complet reprezentată de funcția de undă, Ψ, rezolvarea ecuației ar permite, cel puțin în principiu, să se răspundă la toate problemele legate de proprietățile fizice ale corpului solid.

Întrucît un cristal de dimensiuni obișnuite conține aproximativ 10^{26} particule, ioni sau electroni, funcția de undă trebuie să depindă de un asemenea număr de parametri (constante arbitrare de integrare). Prin urmare, scrierea funcției de undă, practic ar deveni imposibilă, obținerea ei ca soluție matematică la fel. Presupunînd că printr-un procedeu de calcul electronic în principiu, s-ar obține soluția ecuației, depinzînd de un număr mare de parametri, ea ar deveni inutilă, pentru că n-ar putea fi manipulată. Aceasta înseamnă că, dacă dorim soluția exactă, s-a ajuns de fapt la un impas. Natura fizică a problemei și experiența sugerează utilizarea unei aproximații care să nu afecteze prea mult rezultatul și să permită calcularea și interpretarea mărimilor observate experimental.

2.2.1.1. *Aproximația adiabatică.* Întrucît masa electronului este cu mult mai mică decît masa ionului ($m \ll M_I$), în cristal, ionii sînt mult mai inerți decît electronii de valență sau de conducție. Astfel cristalul poate fi considerat ca fiind format din două subsisteme, relativ independente. Bazat pe această observație, se poate examina mai întîi starea sistemului electronic în cîmpul mediu al nucleelor imobile și apoi starea rețelei de miezuri ionice în cîmpul mediu al sistemului electronic.

În aceste condiții în ecuația (II.146) se poate neglija termenul $\frac{1}{2}\sum_I \frac{1}{M} \nabla^2_{R_I}$ legat de energia cinetică a miezurilor ionice. Energia potențială $V(r, R)$ se poate considera ca depinzînd de R numai ca de un parametru, iar funcția de undă a stărilor electronice ψ în cîmpul miezurilor ionice imobile, satisfăcînd ecuației

$$\left\{\sum_i \nabla^2_{r_i} + 2m[\mathcal{E} - V(r, R)]\right\}\psi = 0, \tag{II.148}$$

depinde și ea de parametrul R, împreună cu valoarea proprie $\mathcal{E}(R)$. În modul acesta funcția proprie a ecuației (II.146) se poate scrie sub forma de produs.

$$\Psi(r, R) = \Phi(R) \cdot \psi(r, R). \tag{II.149}$$

Fără a mai intra în detalii de finețe matematică, se poate scrie aproximativ că funcția $\Phi(R)$ care descrie starea miezurilor ionice, considerate pînă aci imobile, satisface ecuația

$$\left\{\frac{1}{2}\sum_I \frac{1}{M_I} \nabla^2_{R_I} + E - \mathcal{E}(R)\right\}\Phi = 0 \tag{II.150}$$

De aici rezultă că $\Phi(R)$ este funcția proprie ce descrie starea miezurilor ionice, care se mișcă în cîmpul cu energia potențială $\mathcal{E}(R)$.

Prin acest procedeu problema exactă (II. 146) a comportării cristalului se desface în două probleme aproximative mai simple (II.148) și (II.150). În aceasta constă aproximația adiabatică. În continuare ambele probleme se pot rezolva independent. Problema (II.150) datorită inerției mari a miezurilor ionice nu aduce o contribuție importantă în spectrul energetic electronic, iar problema vibrației rețelei cristaline a fost examinată în detaliu în cadrul spectrului fononic. Interacția sistemului electronic cu rețeaua cristalină și cu fononii va fi examinată în detaliu ceva mai tîrziu. În felul acesta ne-a rămas de rezolvat problema (II.148); fiind însă o problemă multielectronică introduce noi complicații și rezolvarea ei reclamă o nouă

aproximație, prin reducerea problemei multielectronice la o problemă unielectronică.

Înainte însă, de a rezolva această problemă, pentru elucidarea naturii și formei spectrului energetic al sistemului electronic, este mai instructiv să determinăm spectrul energetic al unui sistem de electroni liberi.

2.2.1.2. *Spectrul energetic al sistemului de electroni liberi.* Luînd în considerare numai subsistemul electronilor de conducție dintr-un metal și neglijînd efectul potențialului periodic al rețelei cristaline asupra stării sistemului, deci un sistem de electroni liberi și păstrînd proprietățile funcțiilor de undă, se poate calcula într-un mod simplu spectrul energetic al sistemului electronic în aproximația de electroni liberi. În aceste condiții alegînd funcțiile de undă sub forma $\exp(i\vec{b}_n \cdot \vec{r})$, energia stărilor electronice caracterizate prin vectorul de undă $\vec{k}$ are expresia

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} |\vec{k} + \vec{b}_n|^2, \quad \hbar = 1. \tag{II.151}$$

Se vede din (II.151) că energia sistemului de electroni liberi depinde pătratic de vectorul de undă $\vec{k}$, deci are loc dispersia undelor asociate electronilor, motiv pentru care (II.151) se mai numește și relația de dispersie. Spectrul concret are structura unor benzi de energie.

Cu ajutorul acestui model simplu se poate calcula structura benzilor de energie în cazul mai multor metale simple. Pentru concretizare, fie o rețea cubică cu volum centrat. În acest caz, vectorul de undă și vectorul rețelei reciproce din (II.151) în reprezentarea adimensională se pot scrie sub forma

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(x_1,\ x_2,\ x_3)$$

și

$$\vec{b}_n = \frac{2\pi}{a}(n_1,\ n_2,\ n_3). \tag{II.152}$$

Scriind în același mod expresia adimensională pentru energie

$$\mathcal{E}_n = \frac{ma^2\,\mathcal{E}(\vec{k})}{2\pi^2}, \quad \hbar = 1 \tag{II.153}$$

și substituind (II.152) în (II.151), iar cu expresia obținută revenind în (II.153), final se obține

$$\mathcal{E}_n = \sum_{i}^{1,3} (x_i + n_i)^2. \tag{II.154}$$

Fixînd vectorul de undă $\vec{k}$ paralel cu direcția Δ, [100] din prima zonă Brillouin, adică pentru $x_2 + x_3 = 0$ să urmărim cum se modifică $\mathcal{E}_n$ cînd variază vectorul de undă. Pentru $n_1 = n_2 = n_3 = 0$, din (II.154) rezultă $\mathcal{E}_1 = x_1^2$, adică cea mai joasă bandă de energie. Celelalte benzi de energie se obțin pentru valorile vectorului rețelei inverse $\vec{b}_n$ de forma (1, 1, 0) adică

$$\mathcal{E}_2 = (x_1 - 1)^2 + 1\ ;\ \mathcal{E}_3 = (x_1^2 + 2)\ ;\ \mathcal{E}_4 = (x_1 + 1)^2 + 1. \tag{II.155}$$

Dat fiind faptul că există patru seturi de valori ale vectorului rețelei inverse care dau aceleași expresii (II. 154) pentru benzile de energie, fiecare din ele este degenerată de patru ori. Pentru valorile vectorului rețelei inverse (2, 0, 0), din (II.154) rezultă benzile de energie

$$\mathcal{E}_5 = (x_1 - 2)^2; \quad \mathcal{E}_6 = x_1^2 + 4 \text{ și } \mathcal{E}_7 = (x_1 + 2)^2. \qquad \text{(II.156)}$$

Dintre acestea $\mathcal{E}_5$ și $\mathcal{E}_7$ sînt nedegenerate, iar $\mathcal{E}_6$ este degenerată de patru ori. Pentru alte seturi de valori ale vectorului rețelei reciproce seria benzilor de energie se poate continua, obținîndu-se succesiunea sau structura de benzi $\mathcal{E}_n$ pe direcția ΓH, [100] din prima zonă Brillouin, redate în figura II.25.

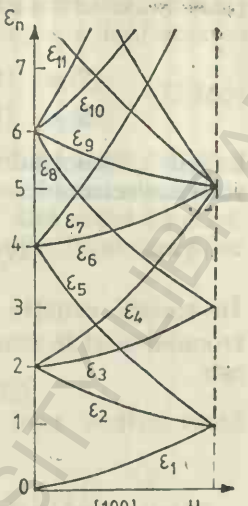


Fig. II.25

În mod similar se pot obține benzile de energie orientînd vectorul de undă $\vec{k}$ și pe alte direcții de simetrie din zona Brillouin.

Prin urmare, caracteristica dominantă a spectrului energetic al sistemului de electroni liberi din metal, neperturbat de către periodicitatea potențialului rețelei cristaline o constituie gradul înalt de degenerare al benzilor de energie.

Dacă se urmărește influența potențialului periodic al rețelei cristaline asupra sistemului electronilor de conducție din metal, se constată că degenerarea benzilor energetice este ridicată total sau parțial, rămînînd cel mult dublă în cazul coincidenței direcției vectorului de undă cu una din direcțiile axelor de simetrie. În acest sens studiul comportării sistemului electronic în cîmpul periodic al miezurilor ionice imobile are o importanță principială, mai întîi ca model, și mai apoi ca metodă. Elementele redate mai sus pe cazul cel mai simplu, reflectă un model de lucru și o primă aproximație a realității fizice din corpul solid cu care se verifică și se compară.

2.2.1.3. *Aproximația unielectronică.* Pentru reducerea problemei multielectronice (II.148) la o problemă unielectronică se aplică o metodă aproximativă de lucru, cunoscută sub denumirea de metoda Hartree—Fock.

În acest sens, fie un sistem de N electroni care interacționează între ei și cu cîmpul periodic al miezurilor ionice imobile, ale cărui stări staționare sînt descrise de către ecuația lui Schrödinger

$$\left\{\sum_{i=1}^{N} \nabla_{r_i}^2 + 2m\left[\mathcal{E} - \sum_{i=1}^{N} V(\vec{r}_i) - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{1,N} \frac{e^2}{r_{ij}}\right]\right\} \psi(1, 2, \ldots, N) = 0, \qquad \text{(II.157)}$$

$V(r_i)$ fiind energia potențială a electronului i în cîmpul miezurilor ionice imobile, iar $\psi(1, 2, \ldots, N)$ este funcția de undă a sistemului multielectronic în interacțiune.

Metoda Hartree—Fock constă în înlocuirea energiei potențiale de interacțiune a electronilor printr-un cîmp efectiv exterior $U_{ef}(\vec{r})$, în care fiecare electron se mișcă independent. Cîmpul $U_{ef}(\vec{r})$ trebuie să descrie în modul cel mai potrivit acțiunea mediată a celorlalți $N - 1$ electroni asupra

electronului dat. Prin aceasta funcţia de undă multielectronică, datorită caracterului său probabilistic are o formă multiplicativă

$$\psi(1, 2, \ldots, N) = \prod_{i}^{1, N} \psi_{k_i}(i) \qquad \text{(II.158)}$$

indicii k_i denotînd ansamblul a trei numere cuantice care caracterizează starea electronului i, determinată din ecuaţia

$$\{\nabla^2_{\vec{r}_i} + 2m[\mathcal{E}_{k_i} - V(\vec{r}_i) - U_{ef}(\vec{r}_i)]\}\{\psi_{k_i}(\vec{r}_i) = 0. \qquad \text{(II.159)}$$

În această ecuaţie $\mathcal{E}_{k_i}$ reprezintă valoarea proprie corespunzătoare electronului aflat în starea cuantică k_i. Prin aceasta energia totală a sistemului este

$$\mathcal{E} \leqslant \sum_{i=1}^{N} \mathcal{E}_{k_i}. \qquad \text{(II.160)}$$

Rămîne încă nesoluţionată problema alegerii cîmpului efectiv celui mai potrivit, forma funcţiei de undă şi a spectrului energetic.

Problema se poate rezolva în caz general, însă pe un caz cu doi electroni este mai simplu. Din acest motiv se consideră $N = 2$, iar rezultatul se generalizează pentru N oarecare. Prin urmare funcţia de undă unielectronică pentru doi electroni trebuie să fie antisimetrică şi deci atît $\psi_{k_1}(1)\psi_{k_2}(2)$ cît şi $\psi_{k_1}(2)\psi_{k_2}(1)$ sînt funcţii proprii ale unuia şi aceluiaşi hamiltonian şi pentru aceeaşi valoare proprie $\mathcal{E}_{k_1} + \mathcal{E}_{k_2}$, ca urmare a faptului că electronii pe lîngă coordonatele spaţiale x_i, y_i, z_i, mai depind şi de coordonatele de spin s_i, care primesc două orientări $\pm 1/2$ în unităţi $\hbar = 1$. Introducînd funcţia de undă de spin se constată că $\psi_+\left(+\frac{1}{2}\right) = 1$, $\psi_+\left(-\frac{1}{2}\right) = 0$ $\psi_-\left(+\frac{1}{2}\right) = 0$ şi $\psi_-\left(-\frac{1}{2}\right) = 1$. Printr-o astfel de definire a funcţiei de undă, ea satisface condiţia de ortonormare

$$\sum_{s_i} \psi^*_\alpha(1)\, \psi_\beta(2) = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha = \pm\,; \ \beta = \pm.$$

Neglijînd interacţiunea momentului magnetic de spin al electronului cu cîmpul magnetic al mişcării orbitale, atunci funcţia de undă unielectronică totală a electronului l, aflat în starea cuantică (k_i, α) are forma

$$\psi_{k_i}(l)\, \psi_\alpha(l) = \varphi_i(l), \qquad \text{(II.161)}$$

unde indicele i ce afectează funcţia φ_i marchează starea cuantică (k_i, α). Stărilor (k_i, α) şi (k_i, β), $\alpha \neq \beta$ le corespund diferite valori i ce afectează funcţia φ. Numărul l reprezintă ansamblul celor patru coordonate spaţiale şi de spin (x_1, y_1, z_1, s_1) ale atomului l.

Funcţiile de undă totale ale atomilor sînt ortonormate, adică

$$\int \varphi^*_i(l)\, \varphi_j(l)\, d\tau_l = \int d\vec{r}_l \sum_{s_l} \psi^*_k(l)\, \psi_{k'}(l)\, \psi^*_\alpha(s_l)\, \psi_\beta(s_l) = \delta_{kk'} \qquad \text{(II.162)}$$

În acord cu principiul lui Pauli, funcția de undă bielectronică totală, trebuie să fie antisimetrică, adică

$$\Phi(1,\ 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}}\{\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\,\varphi_2(1)\} = \frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1) & \varphi_1(2)\\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2)\end{vmatrix}. \quad \text{(II.163)}$$

Într-adevăr, această formă de determinant a funcției de undă asigură automat respectarea principiului lui Pauli, pentru că permutarea indicilor de linie sau de coloană determină schimbarea semnului. Doi indici identici, de linie sau de coloană, anulează valoarea funcției de undă. Tipul funcțiilor de undă (II.163) satisface condiția de normare.

$$\int \Phi^*(1,\ 2)\,\Phi(1,\ 2)\,d\tau_1\,d\tau_2 = 1,$$

ceea ce se poate demonstra ușor pe baza relației (II.162).

Rezultatul din cazul bielectronic se generalizează ușor pentru cazul multielectronic, deci

$$\Phi(1,\ 2,\ \ldots,\ N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \ldots & \varphi_1(N)\\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \ldots & \varphi_2(N)\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \ldots & \varphi_N(N)\end{vmatrix}, \quad \text{(II.164)}$$

unde factorul $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ asigură normarea la unitate a funcției de undă, de tip Slater pentru problema de mai multe corpuri.

Revenind în (II.157) cu (II.164) și înmulțind la stînga cu Φ^* și integrînd pe tot spațiul se obține valoarea proprie

$$\begin{aligned}\mathcal{E} = \int \Phi^*\,\hat{\mathcal{H}}\,\Phi\,d\tau_1 \ldots d\tau_N &= \sum_{i=1}^{N}\int \varphi_i^*(1)\,\hat{\mathcal{H}}_1\,\varphi_i(1)\,d\tau_1 + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{1,N} |\varphi_i(1)|^2\,\frac{e^2}{r_{ij}}\,|\varphi_j(2)|^2\,d\tau_1\,d\tau_2 - \\ &- \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{1,N}\int \varphi_i^*(1)\,\varphi_j(1)\,\frac{e^2}{r_{ij}}\,\varphi_i(2)\,\varphi_j^*(2)\,d\tau_1\,d\tau_2.\end{aligned} \quad \text{(II.165)}$$

Prin faptul că $\hat{\mathcal{H}}_1$, și $\frac{e^2}{r_{12}}$ nu depind de coordonata de spin s_1, atunci însumarea după coordonata de spin se face independent de integrarea după coordonatele spațiale, iar (II.165) se mai poate scrie pe baza (II.161) sub forma

$$\begin{aligned}\mathcal{E} = \sum_{k=1}^{N}\int \psi_{k_i}^*(1)\,\hat{\mathcal{H}}_1\,\psi_{k_i}(1)\,dv_1 + \frac{1}{2}\sum_{k\neq k'}^{1,N}\int |\psi_{k_i}(1)|^2\,\frac{e^2}{r_{12}}\,|\psi_{k_i'}(2)|^2\,dv_1\,dv_2 - \\ - \frac{1}{2}\sum_{k\neq k'}^{1,N}{}'\int \psi_{k_i}^*(1)\,\psi_{k_i'}(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{k_i}(2)\,\psi_{k_i}^*(2)\,dv_1\,dv_2,\end{aligned} \quad \text{(II.166)}$$

accentul la ultima sumă specificînd că însumarea se face pe stările electronice cu spinii paraleli.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe motivul că ψ_{k_i} nu sînt funcţii proprii ale hamiltonianului $\hat{\mathcal{H}}_1$, prima sumă reprezintă altceva decît energia totală a electronilor fără interacţiune. Integralele de sub a doua sumă, termenul pozitiv, reprezintă integrale de tip Coulomb (II.29), iar integralele din ultimul termen sînt integrale de schimb (II.30). Prin urmare spectrul energetic apare ca rezultat al mai multor contribuţii, iar precizarea lui se poate face numai după determinarea optimă a funcţiilor de undă unielectronice.

În acest scop se utilizează un procedeu variaţional. Pentru ca funcţia de undă unielectronică $\psi_{k_i}(\vec{r}_i)$ să fie cea mai potrivită, cu alte cuvinte, să descrie starea electronică cu cea mai bună precizie, se cere ca energia sistemului, $\mathcal{E}$, să fie minimă în raport cu variaţia oricît de mică a funcţiei de undă $\psi_{k_i} \to \psi_{k_i} + \delta\psi_{k_i}$. Dar cum ψ_{k_i} este complexă, trebuie să se varieze separat şi complex conjugata ei $\psi^*_{k_i} \to \psi^*_{k_i} + \delta\psi^*_{k_i}$. Ecuaţiile rezultate din variaţiile celor două funcţii de undă sînt complex conjugate şi deci se poate limita problema numai la variaţia uneia dintre ele. Pentru funcţiile variate se cere îndeplinirea condiţiei de ortonormare

$$\int (\psi^*_k + \delta\psi^*_k)\, \psi_{k'}\, d\tau = \delta_{kk'}. \tag{II.167}$$

Pe baza relaţiei (II.162) rezultă din (II.167) că şi

$$\int \delta\psi^*_k\, \psi_{k'}\, d\tau = 0. \tag{II.168}$$

Luînd variaţia în ecuaţia (II.166) pentru $\psi^*_{k_i}$ rezultă

$$\delta\mathcal{E} = \sum_k^{1,N} \int d\vec{r}_1\, \delta\psi^*_k(1) \left\{ \hat{\mathcal{H}}_1\, \psi_k(1) + \left[\sum_{k \neq k'} \int \frac{e^2 \mid \psi_{k'}(2) \mid^2 d\vec{r}_2}{r_{12}} \times \psi_k(1) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \sum'_{k \neq k'} \left(\int \frac{d\vec{r}_2\, e^2\, \psi_k(2)\, \psi^*_{k'}(2)}{r_{12}} \right) \psi_{k'}(1) \right] \right\} = 0 \tag{II.169}$$

Multiplicînd (II.168) cu $-\lambda_{kk'}$ şi însumînd după indicii k', expresia se adună la (II.169), rezultînd ecuaţia

$$\sum_k^{1,N} \int d\vec{r}_1\, \delta\psi^*_k(1) \left\{ \hat{\mathcal{H}}_1\, \psi_k(1) + \left[\sum_{k \neq k'} \int \frac{e^2 \mid \psi_{k'}(2) \mid^2 d\vec{r}_2}{r_{12}}\, \psi_k(1) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \sum'_{k \neq k'} \left(\int \frac{d\vec{r}_2\, e^2\, \psi_k(2)\, \psi^*_{k'}(2)}{r_{12}} \right) \psi_{k'}(1) \right] - \sum_{k'} \lambda_{kk'}\, \psi_{k'}(1) \right\} = 0. \tag{II.170}$$

Soluţiile se pot alege întotdeauna astfel, încît matricea $\lambda_{kk'}$ să fie diagonală. Notînd $\lambda_{kk'} = \mathcal{E}_k$, din (II.170) rezultă

$$\hat{\mathcal{H}}_1\, \psi_k(1) + \left[\sum_{k \neq k'} \int \frac{e^2 \mid \psi_{k'}(2) \mid^2 d\vec{r}_2}{r_{12}}\, \psi_k(1) - \sum'_{k \neq k'} \int \frac{e^2\, \psi_k(2)\, \psi_{k'}(2)\, d\vec{r}_2}{r_{12}}\, \psi_{k'}(1) \right] -$$

$$- \mathcal{E}_k\, \psi_k(1) = 0, \tag{II.171}$$

$\mathcal{E}_k$ fiind un multiplicator Lagrange nedeterminat, care joacă rolul valorii proprii a energiei stării unielectronice.

A doua sumă din (II.171) se poate scrie sub forma unui operator ce acționează asupra funcției ψ_k, adică

$$\left[\hat{\mathcal{H}}_1 + \sum_{k'} \int \frac{e^2 |\psi_{k'}(2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \sum_{k'}{}' \frac{\psi_{k'}(1)}{\psi_k(1)} \int \frac{e^2 \psi_k(2) \psi^*_{k'}(2)\, d\tau_2}{r_{12}}\right] \psi_k(1) = \mathcal{E}_k \psi_k(1). \tag{II.172}$$

Comparînd (II.172) cu (II.159) se poate obține expresia cîmpului efectiv

$$U_{ef}(1) = \sum_{k'} \int \frac{e^2 |\psi_{k'}(2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \sum_{k'}{}' \frac{\psi_{k'}(1)}{\psi_k(1)} \int \frac{e^2 \psi_k(2) \psi^*_{k'}(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2, \tag{II.173}$$

care reprezintă ecuația integrodiferențială neliniară a cîmpului selfconsistent Hartree—Fock pentru funcțiile necunoscute ψ_k.

Pentru determinarea funcțiilor selfconsistente ψ_k se adoptă o procedură dificilă de aproximații succesive. În virtutea neliniarității ecuației (II.173) nu rezultă unicitatea soluției selfconsistente și deci certitudinea că ea ar descrie o stare fizică reală. Din acest motiv există mai multe moduri de alegere a soluției selfconsistente, după caz.

Funcția de undă selfconsistentă cel mai frecvent întîlnită în fizica solidului este funcția de tip Bloch, de aceea trebuie demonstrată teorema lui Bloch.

2.2.1.4. *Teorema lui Bloch.* Teorema lui Bloch afirmă că soluția generală a ecuației unielectronice a lui Schrödinger pentru electronul din rețeaua cristalină are forma

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, u_k(\vec{r}), \tag{II.174}$$

unde $u_k(\vec{r})$ este funcția sau factorul modulator, care posedă periodicitatea rețelei cristaline.

Funcția (II.174), este soluția ecuației lui Schrödinger

$$\{\nabla^2 + 2m[\mathcal{E}_k - V(\vec{r})]\}\, \psi_k(\vec{r}) = 0, \tag{II.175}$$

unde $V(\vec{r})$ reprezintă potențialul periodic al rețelei în care se mișcă electronul. Se știe că $V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r})$. În aceste condiții dacă se aplică operatorul translației $\hat{T}_j$ asupra unei funcție $F(\vec{r})$

$$\hat{T}_j F(\vec{r}) = F(\vec{r} + \vec{T}_j). \tag{II.176}$$

Operatorii translație comută între ei pentru că ordinea translațiilor nu este esențială. Întrucît hamiltonianul ecuației (II.175) posedă periodicitatea rețelei cristaline

$$\hat{T}_j\, \hat{\mathcal{H}}\, \psi = \hat{\mathcal{H}} \hat{T}_j\, \psi, \tag{II.177}$$

adică operatorii $\hat{T}_j$ și $\hat{\mathcal{H}}$ comută între ei, ceea ce înseamnă că admit o funcție de undă proprie, comună. Dacă $\psi_k(\vec{r})$ este o asemenea funcție, atunci trebuie demonstrat că ea are forma (II.174).

Într-adevăr, scriind ecuația cu valori proprii

$$\hat{T}_j\, \psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{T}_j) = \eta_j\, \psi_k(\vec{r}), \tag{II.178}$$

BCU "MIHAI EMINESCU" LIBRARY

unde η_j este valoarea proprie a operatorului $\hat{T}_j$, se pune întrebarea ce formă are această valoare proprie. Pentru a stabili forma ei se aplică operatorul $\hat{T}_i$ asupra ecuației (II.178).

$$\hat{T}_i \hat{T}_j \psi_k(\vec{r}) = \hat{T}_i \psi_k(\vec{r} + \vec{T}_j) = \eta_i \eta_j \psi_k(\vec{r}). \tag{II.179}$$

Din condiția de normare a funcției de undă $|\eta_i \eta_j|^2 = 1$ rezultă că forma valorii proprii este exponențială, adică

$$\eta_j = e^{i\vec{k}\vec{T}_j} = e^{i\vec{k}\vec{a}_n}, \quad \vec{T}_j = \vec{a}_n. \tag{II.180}$$

Întrucît produsul scalar $\vec{k}\vec{T}_j$ este adimensional, rezultă că $[\vec{k}] = \text{cm}^{-1}$. Pentru ca vectorul de undă să fie real trebuie introdusă în (II. 180) cantitatea imaginară $i = \sqrt{-1}$. Numai în acest fel η_i și deci funcția de undă sînt finite cînd $\vec{T}_j$ tinde la infinit.

Trebuie determinată acum funcția $u_k(\vec{r})$. Din (II.178) și (II.180) rezultă

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \psi_k(\vec{r}), \tag{II.181}$$

de unde

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{a}_n} \psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}), \tag{II.182}$$

pentru că

$$e^{-i\vec{k}\vec{a}_n} \psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{a}_n)} \psi(\vec{r} + \vec{a}_n), \tag{II.183}$$

de unde

$$u_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{a}_n)} \psi(\vec{r} + \vec{a}_n). \tag{II.184}$$

Se vede ușor că $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{a}_n)$. Într-adevăr, din (II.181) și (II.184) rezultă că

$$u_k(\vec{r} + \vec{a}_p) = e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{a}_p+\vec{a}_n)} \psi(\vec{r} + \vec{a}_p + \vec{a}_n) = e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{a}_p+\vec{a}_n)} e^{i\vec{k}\vec{a}_p} \psi(\vec{r} + \vec{a}_n) =$$
$$= e^{-i(\vec{k}+\vec{a}_n)} \psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = u_k(\vec{r}).$$

Prin urmare, funcția de undă a electronului în cîmpul periodic al rețelei cristaline are într-adevăr forma funcției Bloch.

Pentru completitudine, mai trebuie demonstrat că funcția Bloch este o soluție selfconsistentă a ecuației (II.173). Pentru aceasta este suficient să se arate că

$$U_{ef}(\vec{r} + \vec{a}_n) = U_{ef}(\vec{r}), \tag{II.185}$$

ceea ce rezultă substituind în (II.173) funcția Bloch (II.174).

$$U_{ef}(1) = \sum_{k'} \int \frac{e^2 |u_{k'}(2)|^2}{|r_2 - r_1|} d\vec{r}_2 - \sum_{k'} \frac{u_{k'}(1) e^{i\vec{k}'\vec{r}_1}}{u_k(1) e^{i\vec{k}\vec{r}_1}} \int \frac{e^2 u_k(2) e^{i\vec{k}\vec{r}_2} u^*_{k'}(2) e^{-i\vec{k}'\vec{r}_2}}{|r_2 - r_1|} dr_2.$$

Înlocuind pe $\vec{r}_1$ cu $\vec{r}_1 + \vec{a}_n$ și pe $\vec{r}_2$ cu $\vec{r}_2 + \vec{a}_n$, mai sus, revine la a schimba variabila de integrare. Pe baza proprietăților de periodicitate a funcțiilor

$u_{\vec{k}}$ și $u_{\vec{k}'}$ și simplificînd în suma a doua cu $e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{a}_n}$ se obține $U_{ef}(\vec{r}_1 + \vec{a}_n) = U_{ef}(\vec{r}_1)$.

2.2.1.5. *Proprietățile electronului în cîmp periodic și modelul zonal. Noțiunea de masă efectivă.* Funcția de undă de tip Bloch, descrie starea electronului care se mișcă în cîmpul periodic al rețelei cristaline. Ea are (într-un sens) aspectul funcției de undă pentru electronul liber cînd factorul modulator are o variație lentă (putîndu-se asimila cu amplitudinea constantă a funcției de undă pentru electronul liber). Este subînțeleasă importanța problemei mișcării electronului în cîmp periodic pentru studiul semiconductorilor și a metalelor.

Asemănarea funcției Bloch cu funcția de undă a electronului liber $\psi_k^0 = Ae^{i\vec{p}\vec{r}} = Ae^{i\vec{k}\vec{r}}$, $\hbar = 1$, depășește cadrul formal, prin faptul că multe proprietăți ale electronului în cristalul ideal sînt similare celor ale electronului liber. Spre exemplu mișcarea electronului în cîmpul periodic al rețelei cristaline ideale se face fără împrăștiere, deci fără a întîmpina rezistență la $T = 0$ K, exact ca mișcarea electronului liber. În spectrul energetic însă intervin modificări și asupra lor insistăm mai mult. Într-adevăr, dacă în ecuația lui Schrödinger funcția de undă este funcția Bloch, atunci se poate determina spectrul valorilor proprii

$$\{\nabla^2 + 2m[\mathcal{E}_k - V(\vec{r})]\}\, u_k\, e^{i\vec{k}\vec{r}} = 0, \quad \hbar = 1. \tag{II.186}$$

Efectuînd calculele și simplificînd prin $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, rezultă o ecuație pentru factorul modulator u_k, de forma

$$\left[\nabla^2 + 2m\left(\mathcal{E}_k - \frac{k^2}{2m} + \frac{i}{m}\vec{k}\nabla - V\right)\right] u_k = 0, \tag{II.187}$$

care pentru $k = 0$ trece în

$$[\nabla^2 + 2m(\mathcal{E}_k - V)]\, u_0 = 0. \tag{II.188}$$

Forma ecuației (II.187) față de (II.188) permite relevarea modificărilor în spectrul energetic al electronului ce se mișcă în cîmpul periodic al rețelei cristaline.

Prin analogie cu modelul zonal rezultat din spectrul energetic în aproximația de electroni liberi, se obține modelul zonal al spectrului energetic pentru electronul ce se mișcă în cîmpul periodic al rețelei cristaline, prin dependența neliniară a energiei de vectorul de undă.

Ca urmare a acestei structuri a spectrului energetic, energia și funcția de undă unielectronică trebuie să fie caracterizate prin doi indici, indicele de stare $\vec{k}$ și indicele de bandă n,

$$\mathcal{E}_{nk} = \mathcal{E}_n(\vec{k}) \text{ și } \psi_{n\vec{k}} = u_{n\vec{k}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}. \tag{II.189}$$

În plus, pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, termenii

$$\frac{k^2}{2m} - \frac{i}{m}(\vec{k}\nabla), \quad \hbar = 1, \tag{II.190}$$

din ecuația (II.187) pot fi priviți ca o perturbație. Pentru $\vec{k} = 0$ se obține valoarea extremală a energiei $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0$ și atunci un adaos liniar în $\vec{k}$ este

egal cu zero, iar adaosul patratic în $\vec{k}$ constă din corecţia la energie în primul ordin de perturbare de la termenul $k^2/2m$ şi în al doilea ordin de perturbare de la termenul $-\frac{i}{m}(\vec{k}\nabla)$. Funcţiile de undă neperturbate ale problemei constituie un sistem complet, $u_{0n}(\vec{r})$, ale ecuaţiei (II.188), unde indicele n caracterizează zona energetică. Astfel energia electronului în cîmpul periodic al reţelei cristaline se poate scrie sub forma

$$\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mathcal{E}_0 = \left\langle u_{00} \left| \frac{k^2}{2m} \right| u_{00} \right\rangle + \frac{1}{im^2} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle u_{00} | \vec{k}\nabla | u_{0n} \rangle \langle u_{0n} | \vec{k}\nabla | u_{00} \rangle}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}, \quad \text{(II.191)}$$

Din expresia (II.180) rezultă că înlocuirea vectorului de undă $\vec{k}$ prin $\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi\vec{b}_q$, în partea dreaptă apare un factor $\exp[2\pi i \vec{b}_q \vec{a}_n] = \exp[2\pi i \times \text{număr întreg}] = 1$ şi cei doi vectori $\vec{k}$ şi $\vec{k}'$ diferind prin termenul $2\pi\vec{b}_q$, sînt echivalenţi. Cu alte cuvinte, toate mărimile fizice dependente de vectorul de undă $\vec{k}$, sînt tridimensional periodice şi au ca perioade translaţiile elementare $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ din spaţiul reciproc. Din aceste consideraţii se desprinde concluzia că vectorul de undă $\vec{k}$ ce descrie starea electronului, analog vectorului de undă $\vec{K}$ ce caracterizează starea fononului, se poate urmări în intervalul de variaţie

$$-\pi \leqslant \vec{k}\vec{a}_i \leqslant \pi, \text{ sau } -\frac{\pi}{a} \leqslant \vec{k}_\alpha \leqslant \frac{\pi}{a} \quad \text{(II.192)}$$

($i = 1, 2, 3$; $\alpha = x, y, z$), adică în prima zonă Brillouin. În cristal şi pentru rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger, la fel ca în cazul ecuaţiei de mişcare pentru vibraţia reţelei cristaline, trebuie cunoscută comportarea funcţiei de undă la suprafaţa cristalului, deci sînt valabile condiţiile la limită sau de ciclicitate Born—Karman.

Dacă se ia complex conjugata ecuaţiei (II.187), ceea ce revine la a înlocui u_k prin u_k^*, $\vec{k}$ prin $-\vec{k}$ şi i prin $-i$, atunci valoarea proprie rămîne aceeaşi

$$\mathcal{E}_n(-\vec{k}) = \mathcal{E}_n(\vec{k}) \quad \text{sau} \quad \mathcal{E}_n(\vec{k} + 2\pi\vec{b}_q) = \mathcal{E}_n(\vec{k}) \quad \text{(II.193)}$$

şi evident

$$u_k^* = u_{-k}, \quad \text{(II.194)}$$

analog modelului fononic al corpului solid.

Prin analogie cu spectrul fononic, diferitelor ramuri de vibraţie *1*, în spectrul electronic le corespund diferite zone sau benzi energetice permise şi interzise, alternînd între ele.

Urmărind spectrul energetic în prima zonă Brillouin, în absenţa degenerării stărilor, în centrul şi în punctele simetrice de pe feţele zonei Brillouin derivatele $\frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha} = 0$ şi deci dezvoltarea în serie a energiei $\mathcal{E}_n(\vec{k})$ după puterile lui k_α începe cu termenii de ordinul doi, extremumul funcţiei

$\mathcal{E}_n(\vec{k})$ putînd fi situat şi în interiorul zonei, într-un punct $\vec{k} = \vec{k}_0$, şi prin urmare

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) - \mathcal{E}_0(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(\vec{k})}{\partial k_\alpha \, \partial k_\beta} \right)_{k=k_0} (k_\alpha - k_{0\alpha})(k_\beta - k_{0\beta}) + \ldots \qquad \text{(II.195)}$$

În această expresie energia reprezintă o mărime fizică scalară în primul membru, iar în al doilea membru $\vec{k}$ reprezintă o mărime vectorială. Pentru ca egalitatea să fie posibilă, rezultă că $\dfrac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha \, \partial k_\beta}$ trebuie să fie un tensor de rangul doi. Reducînd tensorul la axele principale, (II.195) devine

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) - \mathcal{E}_0(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha^2} \right)_{k=k_0} (k_\alpha - k_0)^2 + \ldots \qquad \text{(II.196)}$$

Termenii de ordin superior ai dezvoltării în serie fiind neglijabili, expresia (II.195) şi respectiv (II.196) s-ar putea scrie sub forma obişnuită pentru energia unei particule libere $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$, unde $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, dat fiind faptul că urmărim comportarea unui electron în cîmpul periodic al reţelei cristaline. În principiu forma trebuie să se conserve, noţiunea mărimilor fizice $\vec{p}$ şi m primind un conţinut, mai profund, mai larg. Într-adevăr, expresia de sub sumă în unităţi $\hbar$ se poate scrie ca un tensor

$$m_{\alpha,\beta}^{-1} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha \, \partial k_\beta} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0}, \qquad \text{(II.197)}$$

sau faţă de axele principale

$$m_\alpha^{-1} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0}, \qquad \text{(II.198)}$$

denumit tensorul masei efective reciproce, iar

$$\vec{p}_\alpha = \hbar(\vec{k}_\alpha - \vec{k}_{0\alpha}) \; ; \quad \vec{p} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_0), \qquad \text{(II.199)}$$

denumit cvasiimpulsul electronului ce se mişcă în cîmpul periodic al reţelei cristaline. Prin aceasta însuşi electronul din particulă în stare liberă devine cvasiparticulă.

Cu ajutorul noilor noţiuni introduse (II.196) devine

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) - \mathcal{E}_0(\vec{k}) = \sum_{\alpha} \frac{k^2}{2m_\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha}, \qquad \hbar = 1, \qquad \text{(II.200)}$$

adică are forma energiei cinetice a electronului cu mase diferite după axele *Ox*, *Oy* şi *Oz*. Mărimea m_α avînd dimensiunea masei, nu reprezintă componentă a tensorului, prin faptul că inversele componentelor tensorului nu formează un tensor. Dar pentru prescurtare, uneori i se spune masă efectivă sau tensorul masei efective.

În cazul cînd nu se manifestă proprietăţile de anizotropie şi componentele tensorului m_α^{-1}, sînt egale, se poate introduce noţiunea de masă efectivă scalară m^*, luînd

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_\alpha} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_x^2}\right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_y^2}\right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_z^2}\right)_{\vec{k}=\vec{k}_0}. \tag{II.201}$$

În acest caz energia se scrie

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) - \mathcal{E}_n(\vec{k}_0) = \frac{k^2}{2m^*} = \frac{p^2}{2m^*}, \quad \hbar = 1, \tag{II.202}$$

adică este egală cu energia cinetică a electronului liber caracterizat prin masa efectivă m^* şi impulsul $\vec{p}$.

În spaţiul vectorului de undă $\vec{k}$, după cum rezultă din expresiile (II.195), (II.196) şi (II.200), depinde patratic de $\vec{k}$, şi deci la marginea inferioară a zonei, unde energia are un minim, $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha^2}\right)_{k=k_0} > 0$, ceea ce înseamnă $m_\alpha^{-1} > 0$ şi invers, la marginea superioară a zonei, unde energia are un maximum, $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_\alpha^2}\right)_{k=k_0} < 0$, $m_\alpha^{-1} < 0$. Acest nou efect, de loc surprinzător, descrie comportarea electronului în cristal în acord cu accepţiunea noţiunilor de „electron" şi „gol" din cristalele semiconductoare, unde au fost utilizate pentru prima oară; ele fiind unanim acceptate actual şi în teoria metalelor. Noţiunea de tensor al masei efective reciproce, sau simplu de masă efectivă, aparent curioasă, ia în considerare interacţiunea suferită de către electron prin mişcarea sa în cîmpul periodic al reţelei, deci descrie sau reprezintă un electron „îmbrăcat" cu interacţiune. Acest efect rezultă mai evident din expresia energiei (II.191) ca urmare a perturbării stării electronului liber atunci cînd electronul se mişcă în cîmpul periodic al reţelei cristaline. Într-adevăr, punînd în membrul doi pentru $\vec{k}\,\vec{\nabla}$ expresia echivalentă $\sum_\alpha k_\alpha p_\alpha$, iar în membrul întîi pentru $\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mathcal{E}_0$ expresia $\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} m_{\alpha\beta}^{-1} k_\alpha k_\beta$, rezultă

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} m_{\alpha\beta}^{-1} k_\alpha k_\beta \equiv \sum_{\alpha,\beta} \langle 00|k_\alpha k_\beta|00\rangle + \frac{1}{m^2}\sum_{\alpha,\beta,n\neq 0} \frac{\langle 00|k_\alpha p_\alpha|on\rangle\langle on|k_\alpha p_\alpha|on\rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_n}.$$

Egalînd coeficienţii pentru aceleaşi produse $k_\alpha k_\beta$, final se obţine expresia tensorului masei efective reciproce într-o formă mult mai explicită

$$m_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2}\sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 00|p_\alpha|on\rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}, \tag{II.203}$$

unde m reprezintă masa electronului liber.

Dacă se aplică (II.203) la un cristal cu simetrie cubică, se poate scrie

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2}\sum_{n\neq 0} \frac{|\langle 00|p_\alpha|on\rangle|^2}{\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_n}, \tag{II.204}$$

expresie din care, aparent, masa efectivă este întotdeauna mai mare decît masa electronului liber. În realitate, ea poate fi mai mare sau mai mică decît m, în funcţie de interacţiune. Cum prin $\mathcal{E}_0$ s-a notat nivelul energetic inferior al zonei de conducţie şi nu nivelul energetic inferior al spectrului energetic, este posibil ca pentru $\mathcal{E}_n > \mathcal{E}_0$ să apară $m^* > m$, iar pentru $\mathcal{E}_n < \mathcal{E}_0$, $m^* < m$, în deplin acord cu experienţa.

2.2.1.6. *Viteza şi acceleraţia electronului în cîmp periodic.* Noţiunea de masă efectivă permite descrierea adecvată a comportării electronului în cîmpul forţelor coulombiene cu un formalism similar electronului liber. Dacă electronul liber, la interacţiunea cu cîmpul periodic al reţelei cristaline se „îmbracă" cu interacţiune, el devine o cvasiparticulă caracterizată, după cum s-a mai spus, prin masă efectivă. Electronului aflat în starea cuantică $\vec{k}$ îi corespunde o viteză medie $\vec{v}(\vec{k})$ şi evident o densitate de curent neamortizat $\vec{j} = e\vec{v}$. Cristalul fiind ideal, rezistivitatea electronică apare numai datorită oscilaţiilor fononice ale reţelei, iar la 0 K se mişcă fără atenuarea curentului, sau fără împrăştiere şi viteza medie

$$\langle v \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m} = \frac{1}{im} \int_V \psi_k^* \nabla \psi_k \, d\tau = \frac{1}{im} \int_V \psi_k^* (i\vec{k} \psi_k + e^{i\vec{k}\vec{r}} \nabla u_k) \, d\tau =$$

$$= \frac{p}{m} + \frac{1}{im} \int_V u_k^* \nabla u_k \, d\tau, \qquad \text{(II.205)}$$

ultimul termen relevînd interacţia electronului, sau limitarea libertăţii lui. Se poate demonstra că

$$\int_V u_k^* \nabla u_k \, d\tau = mi \operatorname{grad}_k \mathcal{E}(k) - i\vec{k}$$

şi prin aceasta din (II.205) rezultă

$$\langle v \rangle = \operatorname{grad}_k \mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{k}}, \qquad \hbar = 1. \qquad \text{(II.206)}$$

Pentru calcularea acceleraţiei electronului, presupunem că acţiunea forţelor exterioare asupra lui este suficient de mică, pentru a nu determina tranziţii electronice între diferitele benzi energetice, deci electronul se mişcă numai în interiorul benzii. Pentru un asemenea caz de mişcare ecuaţiile clasice sînt justificate în aplicare.

Întrucît $\vec{k} = \vec{k}(t)$, din (II.206) prin derivare în raport cu timpul se obţine

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} [\operatorname{grad}_k \mathcal{E}(\vec{k})] = \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k} \right] = \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \mathcal{E}(\vec{k})}{\partial k_\alpha} \right] =$$

$$= \sum_\beta \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right] \frac{d\vec{k}_\beta}{dt} = \sum_\beta \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right] \frac{d\vec{p}_\beta}{dt} = \qquad \text{(II.207)}$$

$$= \widetilde{m}_{\alpha\beta}^{-1} \sum_\beta \frac{d\vec{p}_\beta}{dt} = \widetilde{m}_{\alpha\beta}^{-1} \vec{F}, \qquad \hbar = 1,$$

unde $m_{\alpha\beta}^{-1}$ se numește tensorul generalizat al masei efective reciproce și diferă de $m_{\alpha\beta}^{-1}$ prin dependența sa de k. Cei doi tensori coincid numai dacă energia se ia în aproximația de ordin doi (II.191).

Reducînd tensorul generalizat al masei efective reciproce la axele principale, relația (II.207) se mai poate scrie

$$\vec{a} = \frac{\mathrm{d}\vec{v}_\alpha}{\mathrm{d}t} = \widetilde{m}_\alpha^{-1} \vec{F}_\alpha \tag{II.208}$$

și în cazul $\widetilde{m}_\alpha^{-1} = m_\alpha^{-1} = \text{const.}$ reprezintă ecuațiile clasice de mișcare cu masa anizotropă, iar în aproximația masei efective scalare ia forma

$$m^* \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = \vec{F}, \tag{II.209}$$

care coincide cu forma clasică a ecuațiilor de mișcare. Se vede că mărimile fizice cinematice și dinamice ale electronului ce se mișcă în cîmpul periodic al rețelei cristaline, în aproximația masei efective au forma din mecanica clasică, atunci cînd mișcarea se efectuează în interiorul benzii energetice.

Mișcarea electronului în interiorul benzii de energie mai este caracterizată și prin mărimi electrodinamice datorită faptului că transportă sarcină electrică. Transportul de sarcină în interiorul benzii energetice este posibil numai în cazul în care banda conține stări neocupate, sau este aproape plină. Spectrul energetic electronic este format din benzi energetice permise și interzise. Dintre acestea banda energetică complet ocupată cu electroni, se numește banda de valență, sau zona de valență, iar banda următoare parțial ocupată sau complet liberă, separată prin zona interzisă se numește zona sau banda de conducție.

2.2.1.7. *Conducția electronică în zona de valență aproape plină și noțiunea de „gol".* La noțiunea de „gol" s-a ajuns și cu ajutorul noțiunii de tensor al masei efective reciproce, care era pozitivă sau negativă, în funcție de dispunerea stării electronice la marginea inferioară a zonei energetice sau la marginea superioară. Acum vom preciza noțiunea pe cale electrodinamică, urmărind fenomenul transportului de sarcină electrică în interiorul zonei de valență aproape pline. Dacă zona de valență este complet ocupată, atunci conducția electrică se realizează numai în cadrul benzii de conducție prin electroni.

Expresia cuantică a densității de curent pentru electronul cu sarcina $e < 0$, aflat în starea $\vec{k}$, este dată de relația

$$\vec{j}(\vec{k}) = -e\vec{v}(\vec{k}) = -\frac{e}{im}\int_v \psi_{\vec{k}}^* \nabla\psi_{\vec{k}} \,\mathrm{d}\tau = -\frac{2e}{2mi}\int_v (\psi_{\vec{k}}^* \nabla\psi_k - \psi_k \nabla\psi_{\vec{k}}^*)\,\mathrm{d}\tau =$$

$$= \frac{1}{2}(\vec{j}_k + \vec{j}_k^*), \qquad \hbar = 1, \tag{II.210}$$

$\vec{j}_k$ fiind o mărime reală.

BCU IAȘI

Din expresia valorii medii a vitezei (II.206) se poate scrie că într-un cristal de orice simetrie $\mathcal{E}(-\vec{k}) = \mathcal{E}(\vec{k})$ şi deci

$$\vec{v}(-\vec{k}) = -\vec{v}(\vec{k}), \tag{II.211}$$

ceea ce pentru cazul electronului liber este evident. În baza acestei relaţii rezultă direct că

$$\sum_{k} \vec{v}(\vec{k}) = 0, \tag{II.212}$$

şi astfel curentul electric al zonei de valenţă complet ocupate cu perechi de electroni avînd spinul s antiparalel, este

$$\vec{j} = \sum_{k,\,s} \vec{j}_k = 2 \sum_{k} \vec{j}_k = -2e \sum_{k} \vec{v}(\vec{k}) = 0, \tag{II.213}$$

chiar şi în prezenţa unui cîmp electric exterior. Este evident că rezultatul este acelaşi, în absenţa cîmpului electric, chiar dacă zona de valenţă este incomplet ocupată. În caz contrar, densitatea de curent este diferită de zero fiindcă numărul stărilor cuantice $-\vec{k}$, umplute cu electroni, care se mişcă împotriva cîmpului electric aplicat, creşte.

Pentru caracterizarea gradului de ocupare sau de umplere a benzii de valenţă se poate introduce un parametru cu caracter de probabilitate, $\rho_n(\vec{k}, s)$, egal cu unitatea dacă starea $(\vec{k}, s)$ este ocupată de electroni şi egal cu zero dacă este liberă. În acest fel, probabilitatea ca starea $(\vec{k}, s)$ să nu fie ocupată de electron, deci să rămînă un „gol", este $\rho_p(\vec{k}, s) = 1 - \rho_n(\vec{k}, s)$. Prin aceasta densitatea de curent se poate scrie sub forma

$$\vec{j} = -e \sum_{\vec{k},\,s} \rho_n(\vec{k}, s)\, v(\vec{k}) = -e \sum_{\vec{k},\,s} [1 - \rho_p(\vec{k}, s)]\, v(\vec{k}) =$$

$$= -e \sum_{\vec{k},\,s} v(\vec{k}) + e \sum_{\vec{k},\,s} \rho_p(\vec{k}, s)\, v(\vec{k}) = e \sum_{\vec{k},\,s} \rho_p(\vec{k}, s)\, v(\vec{k}), \tag{II.214}$$

care arată că densitatea curentului electric în zona de valenţă incomplet ocupată poate fi descrisă ca densitatea de curent a sarcinilor pozitive $+e$, care constituie un sistem de cvasiparticule sau „goluri" corespunzătoare stărilor $(\vec{k}, s)$ neocupate cu perechi de electroni, care se mişcă cu viteza $v(\vec{k})$. În expresia (II.214). $\sum_{\vec{k},\,s} \rho_p(\vec{k}, s)$ reprezintă concentraţia golurilor, dacă numărul stărilor cuantice se consideră pe 1 cm^3.

Pentru determinarea masei efective a „golului" se calculează densitatea de energie transportată de către electronii zonei de valenţă incomplet ocupate într-o direcţie preferenţială a mişcării lor, determinată de către o forţă termodinamică.

$$w = \sum_{\vec{k},\,s} \rho_n(\vec{k}, s)\, [\mathcal{E}(\vec{k}) - e\varphi]\, v(\vec{k}) = \sum_{\vec{k},\,s} [1 - \rho_p(\vec{k}, s)]\, [\mathcal{E}(\vec{k}) - e\varphi]\, v(\vec{k}) =$$

$$= \sum_{\vec{k},\,s} [\mathcal{E}(\vec{k}) - eV]\, v(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},\,s} \rho_p(\vec{k}, s)\, [-\mathcal{E}(\vec{k}) + eV]\, v(\vec{k}). \tag{II.215}$$

BCU A CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

În această expresie prima sumă este evident nulă, iar a doua sumă reprezintă densitatea de energie transportată de către „golurile" avînd sarcina pozitivă și energia $[-\mathcal{E}(\vec{k})]$. Dacă zona de valență este aproape plină, iar energia „golurilor" pentru $\vec{k} \approx \vec{k}_0$ (apropiată de marginea superioară a zonei, atunci în aproximația masei efective se poate scrie

$$-\mathcal{E}(\vec{k}) + \mathcal{E}(\vec{k}_0) = \sum_\alpha \frac{k_\alpha^2}{2(-m_\alpha)}, \qquad \hbar = 1 \tag{II.216}$$

unde masa efectivă $(-m_\alpha)$ este pozitivă, fiindcă masa efectivă a electronului m_α la marginea superioară a zonei este negativă și deci

$$m_\alpha^{(p)} = -m_\alpha^{(n)} > 0 \tag{II.217}$$

Caracterizarea completă a noțiunii de „gol" ca purtător de curent și energie, este de mare însemnătate pentru fizica solidului, și în speță pentru fizica solidului semiconductor. În semiconductori purtătorii de curent sînt atît electronii din partea inferioară a zonei de conducție, cît și electronii zonei de valență incomplet ocupate. Aceștia nu reprezintă altceva decît cvasiparticule cu sarcină pozitivă $+e$ și mase efective pozitive. Alte detalii și probleme privind determinarea tipului de conducție se vor dezvolta în partea de semiconductori.

2.2.1.8. *Zone Brillouin și suprafețe Fermi.* O noțiune foarte utilă în fizica solidului, pe care am utilizat-o frecvent în această parte, introdusă adhoc, fără a-i fundamenta sensul, este aceea de zonă Brillouin. Noțiunea este strîns legată de spațiul reciproc, și reprezintă o construcție geometrică analogă celulei Wigner—Seitz din spațiul direct. Într-adevăr, dacă un nod al rețelei reciproce este luat ca origine a sistemului de referință format din componentele vectorului de undă $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$, atunci unind fiecare nod al rețelei inverse din prima sferă de coordinație printr-un vector de poziție cu originea reperului și ducînd plane perpendiculare pe mijlocul vectorului de poziție, prin intersecția lor planele vor delimita o porțiune din spațiul reciproc sub forma unui poliedru, denumit prima zonă Brillouin. O construcție similară pentru nodurile rețelei inverse din a doua sferă de coordinație reprezintă a doua zonă Brillouin etc. Modul de construcție, forma și succesiunea zonelor Brillouin în cazul bidimensional este redat în figura II.26.

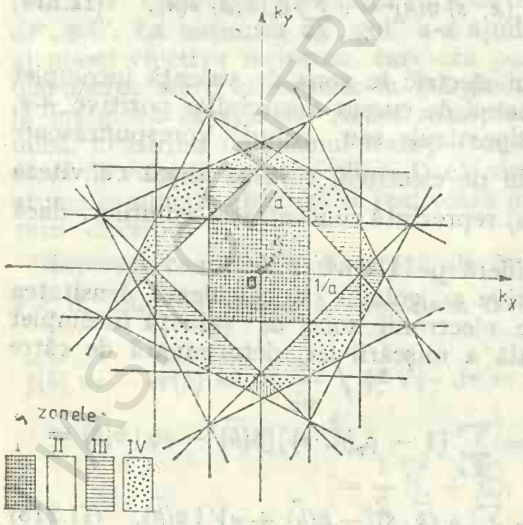


Fig. II.26

În cazul spectrului fononic s-a văzut că pe fețele zonei Brillouin ramurile de vibrație aveau maxime sau minime. Spre deosebire de spectrul fononic, spectrul electronic poate prezenta valori extreme și în alte puncte din interiorul zonei Brillouin. Spre exemplu dacă într-o rețea cu simetrie cubică în spațiul invers

există un extremum $\mathcal{E}_n(\vec{k})$ într-un punct $\vec{k}_0$ diferit de punctele cu simetrie înaltă din zona Brillouin, atunci trebuie să mai existe încă 48 valori extreme dispuse simetric. Dacă $\vec{k}_0$ coincide cu direcţia [100], atunci numărul valorilor extreme se va reduce, rămînînd în total numai şase, iar suprafeţele izoenergetice, $\mathcal{E}_n(\vec{k}) = \text{const.}$, vor fi elipsoizi de rotaţie, axele de simetrie orientate pe direcţia [100]. Dacă centrul acestor elipsoizi este situat în centrul feţei zonei Brillouin, atunci jumătate din fiecare elipsoid este situată inafara zonei, aşa cum se poate vedea în figura II.27 pentru cazul bidimensional.

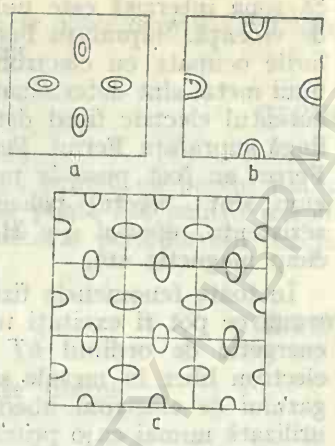


Fig. II.27

În funcţie de valoarea crescătoare a energiei, suprafeţele izoenergetice în spaţiul vectorului de undă $\vec{k}$, reprezintă o varietate de suprafeţe concentrice care se extind în toată zona Brillouin în funcţie de simetria reţelei. Spre exemplu pentru un sistem de electroni liberi ele formează o familie de sfere concentrice. Pe măsură ce apare interacţiunea în sistemul electronic şi scade simetria celulei elementare forma suprafeţelor izoenergetice se modifică foarte mult. În cazul în care pentru una din suprafeţele izoenergetice, energia coincide cu energia limită Fermi, suprafaţa izoenergetică respectivă se numeşte suprafaţă Fermi. Trebuie precizat că suprafaţa Fermi este proprie numai sistemelor metalice, motiv pentru care, metalul poate fi definit la modul propriu, ca şi corpul solid caracterizat prin suprafaţă Fermi. Modelul suprafeţelor Fermi apare destul de complicat şi de straniu, putînd fi luat foarte uşor drept un produs al sculpturii abstracte, după cum a remarcat Ziman. Realitatea confirmă această afirmaţie, ceea ce se poate ilustra în cazul cuprului şi al plumbului, ale căror suprafeţe Fermi sînt redate în figura II.28, *a*, *b*.

Pentru construirea modelului suprafeţei Fermi sînt necesare măsurători fizice, dificile şi foarte precise privind comportarea metalului în cele mai diverse condiţii. Noţiunea de suprafaţă Fermi ca entitate specifică stării metalice rezultă din modelul zonal deosebit în acest caz, în sensul

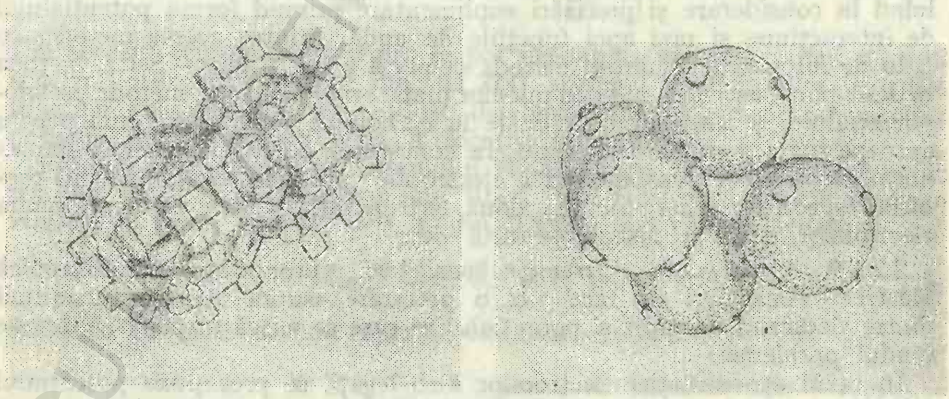


Fig. II.28 a, b

că zona interzisă este nulă, zona de conducție fiind în prelungirea zonei de valență. Suprafața Fermi separă la temperatura de zero absolut, nivelurile ocupate cu electronii de cele neocupate. Proprietățile electrice ale unui metal sînt determinate în mare măsură de topologia suprafeței Fermi, curentul electric fiind determinat de modificările în ocuparea stărilor de lîngă suprafața Fermi. Pentru determinarea formei și topologiei suprafeței Fermi au fost puse la punct o serie de metode experimentale puternice cum sînt: efectul pelicular anormal, rezonanța ciclotronică, magnetorezistența, efectul De Haas— van Alphen, atenuarea ultrasunetelor în cîmp magnetic etc.

În toate fenomenele fizice specifice corpului solid participă numai electronii ce pot fi excitați termic, adică aceia care sînt situați în intervalul energetic de ordinul kT din apropierea suprafeței Fermi. Noțiunea de electron liber în metale sau de suprafață Fermi sferică corespunzătoare gazului de electroni liberi, nefiind caracteristică metalelor reale, poate fi utilizată numai ca o primă aproximație. În realitate, pe măsura apropierii de fețele zonei Brillouin, suprafețele izoenergetice se deformează, intersectînd fețele zonei ortogonal. Curbarea suprafeței Fermi sub influența rețelei cristaline modifică densitatea stărilor permise în apropierea ei, ceea ce se reflectă în capacitatea termică și în proprietățile magnetice ale metalului. Cu cît este mai mare densitatea de stări electronice în apropierea suprafeței Fermi, cu atît mai mulți electroni își măresc energia prin încălzirea corpului, și cu atît mai mulți electroni își orientează spinul pe direcția cîmpului magnetic aplicat, determinînd creșterea efectului paramagnetic în metale. Conductivitatea electrică a metalelor se poate calcula dacă este cunoscută forma suprafeței Fermi și timpul de relaxare al electronului pe ea. Din astfel de informații se poate prevedea conductivitatea termică sau acustică în diverse condiții. Cunoașterea suprafeței Fermi este utilă pentru explicarea structurii cristaline a metalelor, absorbției și reflexiei luminii, a proprietăților supraconductoare la temperaturi joase, etc.

Procedeul unielectronic de studiu al spectrului energetic electronic constituie o foarte bună aproximație și relevă trăsăturile esențiale, conducînd la concluzii și noțiuni de ordin fundamental. Dezavantajul constă în dificultatea aplicării lui și în complicația calculelor, cu toate că s-au obținut în unele cazuri rezultate concordante cu experiența. Din acest motiv pentru calculul concret al spectrului energetic, s-au elaborat multe alte metode, care depășesc dificultățile și insuficiențele metodei Hartree—Fock, luînd în considerare și precizări suplimentare privind forma potențialului de interacțiune și mai apoi funcțiile de undă. Printre aceste metode, cu titlu de informare, amintim metoda celulară a lui Wigner—Seitz, metoda undelor plane asociate, metoda undelor plane ortogonalizate, metoda pseudopotențialului și altele, ajungîndu-se la elaborarea modelului zonal pentru aproape toate metalele cunoscute. În continuare noi vom prezenta aproximația electronilor cvasiliberi și a electronilor puternic legați, privind problema spectrului energetic din două extremități, pentru că aproximația electronilor liberi a fost prezentată deja.

2.2.1.9. *Aproximația electronilor cvasiliberi.* Aproximația unielectronică Hartree—Fock deși nu face nici o precizare asupra tăriei interacțiunii dintre electronul urmărit și potențialul în care se mișcă a reușit să descrie fondul problemei.

În cazul aproximației electronilor slab legați, se presupune potențialul periodic al rețelei cristaline $V(r)$ slab, deci ca mică perturbație care afectează

starea electronului liber. Pe baza acestei ipoteze, se poate dezvolta potențialul rețelei cristaline perturbator în aserie Fourier

$$V(\vec{r}) = \sum_{q \neq 0} V_q \, e^{2\pi i(\vec{b}_q \vec{r})}. \tag{II.218}$$

Întrucît q parcurge mulțimea numerelor întregi, pentru ca potențialul să fie real trebuie ca $V_{-q} = V_q^*$. În felul acesta se poate lua pentru simplitate $V_0 = 0$. Dezvoltînd în serie Fourier și factorul periodic din funcția de undă Bloch se obține

$$u_k(\vec{r}) = \sum_l a_l \, e^{2\pi i(\vec{b}_l \vec{r})}. \tag{II.219}$$

Substituind (II.218) și (II.219) în (II.187) se obține

$$\sum_l \frac{1}{2m} (2\pi b_l)^2 a_l \, e^{2\pi i(\vec{b}_l \vec{r})} + \sum_{l,\, q \neq 0} V_q \, a_l \, e^{2\pi i(\vec{b}_q + \vec{b}_l, \vec{r})} + \sum_l \frac{1}{2m} (2\pi \vec{b}_l \vec{k}) \, a_l \, e^{2\pi i(\vec{b}_l \vec{r})} -$$

$$- \sum_l \left(\mathcal{E}_k - \frac{k^2}{2m} \right) a_l \, e^{2\pi i(\vec{b}_l \vec{r})} \equiv 0. \tag{II.220}$$

Înlocuind în suma dublă însumarea după indicii l și q prin însumarea după indicii $l - q$ și q, suma devine $\sum_{l,q} V_q \, a_{l-q} \, e^{2\pi i(\vec{b}_l \vec{r})}$. Pentru ca identitatea să fie satisfăcută trebuie ca suma coeficienților (II.220) să fie nulă, deci ordonînd termenii se poate scrie

$$\left[\mathcal{E}_k - \frac{1}{2m} (\vec{k} + 2\pi \vec{b}_l)^2 \right] a_l - \sum_{q \neq 0} V_q \, a_{l-q} = 0, \tag{II.221}$$

$$(l_1, \, l_2, \, l_3 = \pm 1 \, ; \, \pm 2 \, ; \, \ldots),$$

ceea ce reprezintă un sistem infinit de ecuații liniare și omogene în a_l. Pentru ca sistemul să admită o soluție diferită de soluția trivială, trebuie ca

$$\left| \mathcal{E}_k - \frac{1}{2m} (\vec{k} + 2\pi \vec{b}_l)^2 - \sum_{q \neq 0} V_q \right| = 0. \tag{II.222}$$

Din această ecuație în principiu se pot determina valorile proprii $\mathcal{E}_k$, deci spectrul energetic și apoi din (II.221) sistemul coeficienților a_l, adică funcțiile de undă. Dar și cînd se dau coeficienții V_q, deci într-un cîmp periodic dat, obținerea reală a soluției este dificilă.

Procedăm la rezolvarea sistemului (II.221) prin aproximații succesive, pornind de la starea electronului liber, care reprezintă soluția în aproximația de zero, cînd $V_q = 0$, și din (II.221) mai rămîne ecuația

$$\mathcal{E}_k - 1/2m(\vec{k} + 2\pi \vec{b}_l)^2 = 0, \text{ sau } a_l = 0, \tag{II.223}$$

din care în mod evident rezultă expresia cunoscută

$$\mathcal{E}_k = \frac{k^2}{2m}, \quad \hbar = 1. \tag{II.224}$$

BCU IAȘI - FIZICĂ UNIVERSITY LIBRARY

Din (II.219) și (II.223) rezultă că $a_0 \neq 0$, și $a_l = 0$, $(l \neq 0)$. Luînd $a_0 = 1$, înseamnă normarea funcției de undă a electronului liber în unitatea de volum.

În aproximația de ordinul I se ia V_q ca un potențial slab, perturbator, corecție de ordinul I, iar $a_{l\neq 0} \neq 0$ vor fi de același ordin de mărime. În această aproximație din (II.221) se va reține un singur termen $q = l \sim a_0 = 1$ și înlocuind pe $\mathcal{E}_k$ prin (II.224) rezultă

$$\left[\frac{k^2}{2m} - \frac{1}{2m}(\vec{k} + 2\pi\,\vec{b}_l)^2\right] a_l - V_l = 0, \tag{II.225}$$

de unde

$$a_l = \frac{V_l}{\dfrac{k^2}{2m} - \dfrac{1}{2m}(k^2 + 4\pi\vec{b}_l\,\vec{k} + 4\pi^2 b_l^2)} = -\frac{m}{2\pi}\,\frac{V_l}{\pi b_l^2 + (\vec{b}_l, \vec{k})}. \tag{II.226}$$

Ansamblul acestor coeficienți definește corecția la funcția de undă a electronului în primă aproximație.

În aproximația de ordinul I, energia are expresia

$$\mathcal{E}_k = \frac{k^2}{2m} + \mathcal{E}'. \tag{II.227}$$

Înlocuind (II.226) și (II.227) în (II.221) se obține

$$\mathcal{E}'\,a_l - V_l - \sum_{q\neq 0} V_q\,a_{l-q} = 0. \tag{II.228}$$

După cum se vede, $\mathcal{E}'$ este de ordinul al doilea de mărime și dec expresia obținută este suficient a fi examinată numai pentru cazul $l \neq 0$ iar $\mathcal{E}' a_l$ este de ordinul al II-lea.

În acest caz, din (II.228) rezultă

$$\mathcal{E}' = \sum_{q\neq 0} V_q\,a_{-q}. \tag{II.229}$$

Înlocuind însumarea după q prin însumarea după $-q$, și știind că $V_{-q} = V_q^*$ rezultă

$$\mathcal{E}' = \frac{m}{2\pi} \sum_{q\neq 0} \frac{|V_q|^2}{\pi b_q^2 + (\vec{b}_q\,\vec{k})}. \tag{II.230}$$

Prin urmare, $\mathcal{E}'$ fiind proporțional cu $|V_q|^2$, așa cum s-a presupus, apare ca o corecție de ordinul doi în V^2.

În cazul în care numitorul expresiilor (II.226) și (II.230) tinde spre zero, adică

$$\pi b_l^2 + (\vec{b}_l\vec{k}) = (\vec{b}_l,\ \pi\vec{b}_l + \vec{k}) \approx 0, \tag{II.231}$$

coeficientul a_l și corecția la energie $\mathcal{E}'$, nu vor mai fi în acest caz mici și înseși formulele respective nu mai sînt aplicabile. Trebuie presupus că dacă vectorul de undă $\vec{k}$ satisface pentru un vector al rețelei reciproce, $\vec{b}_l$, condiția (II.231), atunci mișcarea aproape liberă a electronului

BCU ASTRA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

suferă o puternică perturbare; ea are caracterul unei reflexii Bragg a undei electronice pe planul perpendicular pe vectorul $\vec{b}_l$ și în general pe fețele zonei Brillouin.

În acest caz, în expresia (II.226) dacă amplitudinea corespunzătoare V_q nu este apropiată de zero, atunci coeficientul a_q este mare și sistemul de ecuații (II.221) se reduce pentru $l = 0$ și $l = q$ la două ecuații liniare și omogene

$$\left[\mathcal{E}_k - \frac{k^2}{2m}\right] a_0 - V_{-q}\, a_q = 0, \quad l = 0,$$

$$-V_q a_0 + \left[\mathcal{E}_k - \frac{1}{2m}(\vec{k} + 2\pi\vec{b}_q)^2\right] a_q = 0, \; l = q. \tag{II.232}$$

Sistemul admite o soluție diferită de cea trivială numai dacă

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E}_k - \dfrac{k^2}{2m}, & -V_{-q} \\ -V_q, & \mathcal{E}_k - \dfrac{1}{2m}(\vec{k} + 2\pi\vec{b}_q)^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{II.233}$$

care este o ecuație de gradul doi în $\mathcal{E}_k$, și cu condiția (II.231) se scrie

$$\mathcal{E}_k^2 - \frac{2k^2}{2m}\mathcal{E}_k + \frac{k^4}{4m^2} - |V_q|^2 = 0. \tag{II.234}$$

Rezolvînd această ecuație, se obține spectrul energetic al electronului ce se mișcă în cîmpul periodic slab al rețelei cristaline, sau al electronului cvasiliber, slab legat

$$\mathcal{E}_k = \frac{k^2}{2m} \pm |V_q|, \qquad \hbar = 1 \tag{II.235}$$

Prin urmare, pentru electronul caracterizat prin vectorul de undă $\vec{k}$, supus condiției de interferență (II.231) energia suferă o discontinuitate sau un salt de valoare $2|V_q|$, pe fețele zonelor Brillouin.

Dependența energiei de vectorul de undă $\vec{k}$, în cazul unidimensional, este redată pentru ilustrare în figura II.29.

Pentru cazul unidimensional $b_q = \dfrac{q}{a}$, iar condiția de interferență (II.231) ia forma

$$\frac{\pi q^2}{a^2} \pm \frac{kq}{a} = 0 \tag{II.234}$$

Din această relație se vede că vectorul de undă $\vec{k}$ ia valorile

$$k = k_q = \pm\frac{q\pi}{a}, \quad (q = 1, 2, 3, \ldots) \tag{II.235}$$

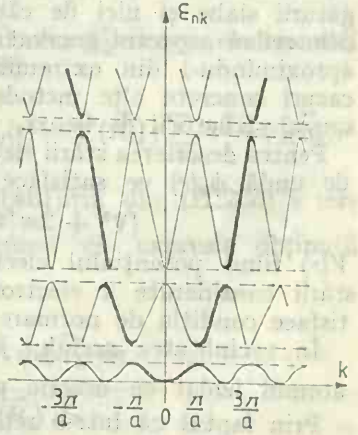


Fig. II.29

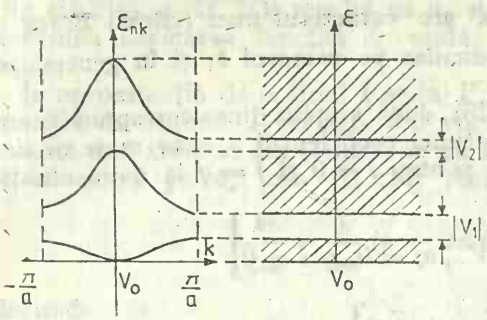


Fig. II.30

Pentru valori depărtate de k_q corecţia de energie $\mathcal{E}'$ este mică, deci se poate considera $\mathcal{E}_k = \frac{k^2}{2m}$, m fiind masa electronului liber. La valorile $k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{2\pi}{a}, \pm\frac{3\pi}{a}$, în spectrul energetic al electronului apar zone interzise de energie de lărgime $2|V_1|$, $2|V_2|$, $2|V_3|$ etc. Aşadar, spectrul energetic al electronului în cîmp periodic slab are un caracter zonal, alternînd zonele permise cu zonele interzise. Datorită condiţiei de interferenţă (II.231) în limitele fiecărei zone, se formează unde staţionare prin suprapunerea undei incidente cu unda reflectată pe feţele zonelor Brillouin. Spectrul energetic are în acest caz un aspect parabolic $\mathcal{E}_k = \frac{k^2}{2m}$. Întrucît $\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(\vec{k} + 2\pi\vec{b}_q)$, energia în limitele fiecărei zone permise este o funcţie periodică de $\vec{k}$ (liniile subţiri pe figură). Acest considerent permite examinarea benzilor de energie în cadrul primei zone Brillouin, aşa cum se vede în figura II.29, unde sînt reprezentate benzile reduse la $k = 0$, alternînd maximele cu minimele. Din figura II.30, se vede că în aproximaţia electronilor slab legaţi, dependenţa energiei de vectorul de undă $\vec{k}$ este aproximativ parabolică, cu mici discontinuităţi pe feţele zonelor Brillouin. Modelul electronilor slab legaţi vine în contradicţie cu teorema cuantică a virialului, şi deci are un caracter ilustrativ, nefiind aplicabil electronilor din cristal.

Să căutăm spectrul energetic şi modificările sale în ipoteza potenţialului periodic al reţelei cristaline puternic, adică în aproximaţia electronilor puternic legaţi, sau localizaţi, în acord cu teorema virialului.

2.2.1.10. *Aproximaţia electronilor puternic legaţi.* Trebuie precizat de la început că starea electronilor din zona de conducţie nu poate fi descrisă corect din punct de vedere cantitativ nici de către aproximaţia legăturii slabe şi nici de către cea a legăturii tari, însă aceste două modele redau aspectul general al spectrului energetic, deci aspectul calitativ, aproximîndu-l din extremităţi, motiv pentru care s-au elaborat pentru cazuri concrete alte metode şi modele de calcul al spectrului energetic sau al structurii de benzi.

Pentru descrierea stării electronului s în atomul izolat se foloseşte funcţia de undă $\psi_0(r)$ ce satisface ecuaţia lui Schrödinger

$$\{\nabla^2 + 2m[\mathcal{E}_0 - V(r)]\}\psi_0(r) = 0, \qquad \hbar = 1, \tag{II.236}$$

$V(r)$ fiind potenţialul electric simetric al ionului izolat, iar $\mathcal{E}_0$ energia stării considerate a electronului în atom. Evident, funcţia de undă satisface condiţia de normare la unitate.

În vecinătatea nodului n din reţeaua cristalină starea electronului în atomul izolat se descrie prin orbitalul $\psi_0|\vec{r} - \vec{a}_n|$.

Prin faptul că într-o reţea cristalină ideală, toate nodurile domeniului fundamental, N, sînt echivalente, energia $\mathcal{E}_0$ a electronului considerat

este multiplu degenerată, în absenţa degenerării de spin de N ori. Astfel sub influenţa interacţiunii cu atomii vecini, nivelul energetic $\mathcal{E}_0$ se despică formînd o bandă energetică şi degenerarea cel puţin parţial va fi ridicată. În felul acesta funcţia de undă ce descrie starea electronului în cristal va reprezenta o combinaţie liniară a funcţiilor de undă nedegenerate

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|). \tag{II.237}$$

Impunînd condiţia ca funcţia de undă să fie de tip Bloch, în acord cu metoda Hartree — Fock, este suficient ca $C_n = e^{i\vec{k}\vec{a}_n}$ şi (II.237) să se scrie

$$\psi(r) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\, \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|). \tag{II.238}$$

În virtutea faptului că funcţia de undă atomică scade rapid cu distanţa, exponenţial, funcţia de undă a electronului în cristal (II.238) în apropierea nodului n se comportă aproximativ ca o funcţie de undă atomică şi

$$\psi(r) \approx \text{const.}\ \psi_0(|\vec{r} - \vec{a}_n|).$$

Dacă $U_{cf}(r)$ este potenţialul selfconsistent ce acţionează asupra electronului în cîmpul periodic al reţelei cristaline asupra electronului considerat, atunci funcţia de undă unielectronică satisface ecuaţia lui Schrödinger

$$\{\nabla^2 + 2m[\mathcal{E} - U_{cf}(r)]\}\psi = 0, \tag{II.239}$$

$\mathcal{E}$ fiind valoarea proprie a energiei electronului ce se mişcă în cristal.

Valoarea proprie $\mathcal{E}$ se poate determina prin procedeul obişnuit, prin înmulţire cu ψ^* la stînga şi integrînd pe tot domeniul fundamental, rezultînd

$$\mathcal{E} = \frac{\int \psi^* \left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + U_{cf}(r)\right]\psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}. \tag{II.240}$$

Notînd diferenţa vectorilor $\vec{r} - \vec{a}_n = \vec{R}_n$ se calculează energia electronului folosind (II.236) şi funcţia de undă (II.238)

$$\left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + U_{cf}(r)\right]\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\psi_0(\vec{R}_n) = [\mathcal{E}_0 + U_{cf}(r) - V(\vec{R}_n)]\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\psi_0(\vec{R}_n),$$

expresia din membrul doi rezultînd prin substituţia din (II.236) a termenului $\frac{1}{2m}\nabla^2\psi_0 = [\mathcal{E}_0 - V(r)]\,\psi_0(\vec{R}_n)$. Revenind cu expresia obţinută în (II.240), valoarea proprie are forma

$$\mathcal{E} = \frac{\int \sum_n e^{-i\vec{k}\vec{a}_n}\psi_0^*(\vec{R}_n)\,\mathcal{E}_0 \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau}{\sum_{m,n} e^{i(\vec{k},\vec{a}_n - \vec{a}_m)}\int \psi_0^*(\vec{R}_n)\,\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau} +$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$+\frac{\sum_{mn} e^{-i(\vec{k},\vec{a}_n-\vec{a}_m)}\int \psi_0^*(\vec{R}_n)\,[U_{cf}(r)-V(\vec{R}_n)]\,\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau}{\sum_{mn} e^{-i(\vec{k},\vec{a}_n-\vec{a}_m)}\int \psi_0^*(\vec{R}_n)\,\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau}=$$

$$=\mathcal{E}_0+\frac{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\int \psi_0^*(r)\,[U_{cf}(r)-V(\vec{R}_n)]\,\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau}{\sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\int \psi_0^*(r)\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau}, \qquad \text{(II.241)}$$

nodurile m şi n fiind echivalente, energia nu depinde separat de m şi n, ci numai de diferenţa lor şi deci pentru $m=0$, $\vec{R}_n=\vec{r}$.

În ipoteza că se poate neglija acoperirea funcţiilor de undă chiar pentru nodurile imediat vecine,

$$\int \psi_0^*(\vec{r})\,\psi_0(\vec{R}_n)\,d\tau=\delta_{0n}=\begin{cases}0, & n\neq 0\\ 1, & n=0\end{cases}.$$

Pentru $n=0$, din (II.241) rezultă

$$\int \psi_0^*(r)\,[U_{cf}(r)-V(\vec{r})]\,\psi_0(\vec{r})\,d\tau=\int |\psi_0(\vec{r})|^2\,[U_{cf}(r)-V(\vec{r})]\,d\tau=-C<0, \qquad \text{(II.242)}$$

ceea ce se interpretează uşor, reprezentînd dependenţa potenţialului de distanţa r, dintre atomi. Într-adevăr pentru doi atomi vecini potenţialul selfconsistent U_{cf} este mai mare în valoare absolută decît potenţialul central simetric $V(r)$ al atomului liber, şi negativ, ceea ce asigură semnul negativ al diferenţei lor din (II.242) şi chiar al integralei.

Prin faptul că la numitorul expresiei (II.242) se neglijează acoperirea funcţiilor de undă atomice pentru diferite noduri, este totuşi util să se ia în considerare integralele cu două miezuri la numărătorul expresiei, pentru $n\neq 0$ în cazul nodurilor n_0,

$$\int \psi_0^*(\vec{r})\,[U_{cf}(\vec{r})-V(\vec{R}_{n_0})]\,\psi_0(\vec{R}_{n_0})\,d\tau=-I_{n_0}. \qquad \text{(II.243)}$$

Deşi $\psi_0(R_{n_0})$ este mică în apropierea nodului din origine, efectul se compensează parţial în această regiune prin valoarea mare a diferenţei $U_{cf}(r)-V(R_{n_0})$. Se poate considera negativă şi integrala (II.243) şi atunci se poate scrie în general că

$$\mathcal{E}=\mathcal{E}_0-C-\sum_{n_0} I_{n_0}\,e^{i\vec{k}\vec{a}_{n_0}}. \qquad \text{(II.244)}$$

Dacă funcţia de undă $\psi_0(\vec{r})$ se referă la starea s a electronului, atunci I_{n_0} depinde numai de distanţa dintre nodul din origine şi nodul n_0 din prima sferă de coordinaţie şi deci

$$\mathcal{E}=\mathcal{E}_0-C-I\sum_{n_0} e^{-i\vec{k}\vec{a}_{n_0}}. \qquad \text{(II.245)}$$

Prin urmare, energia depinde periodic de vectorul de undă $\vec{k}$, şi pentru valori $\vec{k}\vec{a}_n \ll 1$ depinde patratic de $\vec{k}$, ceea ce conduce iarăşi la modelul zonal al spectrului energetic.

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Din toate problemele expuse relativ la spectrul energetic al corpului solid se poate trage concluzia că modelul zonal reflectă o realitate fizică pentru corpul solid. În ce privește modelele prezentate, ele dau numai aspectul calitativ al spectrului energetic, fără a aștepta concordanța cu datele experimentale din punct de vedere cantitativ. Pentru cazuri concrete și date cantitative trebuiesc dezvoltate alte metode și modele de descriere a spectrului energetic, sau a structurii de benzi pentru metale și semiconductori, ceea ce depășește cadrul unui curs general de fizica solidului și semiconductorilor. Cititorul poate face apel la literatura de specialitate în acest sens.

Pe baza modelului zonal al spectrului energetic se poate face clasificarea corpului solid. Într-adevăr, dacă zona de conducție este în prelungirea zonei de valență, corpul solid cu un asemenea spectru energetic are caractere metalice sau se numește metal. Dacă lărgimea zonei interzise ΔE este cuprinsă între

$$0 \leqslant \Delta E \leqslant 0{,}72 \text{ eV}$$

corpul solid este semiconductor, iar pentru $E > 0{,}72$ eV se consideră dielectric sau izolator.

Spectrul energetic concret pentru elementele semiconductoare va fi prezentat în partea ultimă a cursului, unde se tratează proprietățile fizice ale semiconductorilor.

În continuare, se vor prezenta proprietățile fizice ale corpului solid interpretate prin prisma spectrului energetic specific.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

UNELE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE CORPULUI SOLID

Modelul structural și energetic al corpului solid, dezvoltat în primele două părți, permite prezentarea proprietăților fizice ale corpului solid. Limitarea spațiului grafic și faptul că unele probleme au fost prezentate în cursurile de fizică generală din anii precedenți determină o selecție în descrierea proprietăților fizice ale corpului solid.

1. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE CORPULUI SOLID

Din multitudinea proprietăților mecanice vom descrie numai proprietățile elastice dat fiind faptul că acestea au implicații multiple în celelalte probleme de fizica solidului și mai ales în bilanțul energetic al corpului solid.

1.1. PROPRIETĂȚILE ELASTICE ALE CRISTALELOR

Se știe că proprietățile elastice ale unui corp izotrop sînt caracterizate prin modulul de elasticitate al lui Young, E, și prin coeficientul lui Poisson, σ. În mediile anizotrope aceste constante de material sînt insuficiente pentru descrierea modului de deformare și a energiei elastice acumulate.

1.1.1. **Analiza deformațiilor elastice și a tensiunilor.** În cazul cel mai simplu al unei celule cristaline, ca urmare a deformației aplicate, caracterizarea deformării elastice locale se poate face printr-un sistem de șase parametri legați de variația parametrilor reticulari Δa_1, Δa_2, Δa_3, $\Delta\alpha_{12}$, $\Delta\alpha_{23}$, $\Delta\alpha_{31}$. Pe această cale foarte evidentă din punct de vedere fizic se pot obține rezultatele fără complicații de ordin matematic numai într-un sistem de axe rectangulare. Pentru a evita dificultățile de ordin matematic se adoptă un alt procedeu, cu ajutorul componentelor tensorului deformărilor elastice $E_{ij}(i = 1, 2, 3$ și $j = 1, 2, 3)$.

Dacă se raportează corpul deformat la un sistem de axe rectangulare cu originea situată în interiorul corpului nedeformat, atunci ca urmare a unei mici deformații omogene, versorii $\vec{i}$, $\vec{j}$ și $\vec{k}$ își vor modifica valoarea și orientarea devenind $\vec{i}_1$, $\vec{j}_1$ și $\vec{k}_1$. În aceste condiții, pentru atomul din origine, deformîndu-l succesiv pe cele trei direcții, se poate scrie

$$\begin{aligned}
\vec{i}_1 &= (1 + \varepsilon_{11})\vec{i} + \varepsilon_{12}\vec{j} + \varepsilon_{13}\vec{k},\\
\vec{j}_1 &= \varepsilon_{21}\vec{i} + (1 + \varepsilon_{22})\vec{j} + \varepsilon_{23}\vec{k},\\
\vec{k}_1 &= \varepsilon_{31}\vec{i} + \varepsilon_{32}\vec{j} + (1 + \varepsilon_{33})\vec{k}
\end{aligned} \qquad \text{(III.1)}$$

unde ε_{ij} reprezintă variațiile relative ale lungimilor vectorilor $\vec{i}$, $\vec{j}$ și $\vec{k}$. În aproximația termenilor de ordinul I ale parametrilor ε_{ij}, se pot determina relațiile pentru componentele tensorului deformărilor elastice

$$E_{11} = \varepsilon_{11}; \; E_{22} = \varepsilon_{22}; \; E_{33} = \varepsilon_{33}, \tag{III.2}$$

pentru componentele normale, în timp ce componentele tangențiale E_{12}, E_{23}, E_{31} se pot determina din variația unghiurilor dintre axe

$$\begin{aligned} E_{12} &= (\vec{i}_1 \cdot \vec{j}_1) = \varepsilon_{21} + \varepsilon_{12}, \\ E_{23} &= (\vec{j}_1 \cdot \vec{k}_1) = \varepsilon_{32} + \varepsilon_{23}, \\ E_{31} &= (\vec{k}_1 \cdot \vec{i}_1) = \varepsilon_{31} + \varepsilon_{13}. \end{aligned} \tag{III.3}$$

Deformația elastică se numește omogenă atunci cînd valorile componentelor tensorului deformărilor elastice E_{ij} nu depind de alegerea originei sistemului de coordonate și neomogenă în caz contrar.

Din (III.3) se vede că o simplă rotație aplicată sistemului, nu modifică unghiurile dintre axe, adică $\varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{ji}$, și deci fără limitarea generalității se poate lua $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

În baza celor de mai sus se poate scrie

$$\begin{aligned} \vec{i}_1 - \vec{i} &= E_{11}\vec{i} + 1/2E_{12}\vec{j} + 1/2E_{13}\vec{k}, \\ \vec{j}_1 - \vec{j} &= 1/2E_{12}\vec{i} + E_{22}\vec{j} + 1/2E_{23}\vec{k}, \\ \vec{k}_1 - \vec{k} &= 1/2E_{31}\vec{i} + 1/2E_{32}\vec{j} + E_{33}\vec{k}. \end{aligned} \tag{III.4}$$

Examinînd starea unui nod al rețelei cristaline înainte de deformare caracterizat prin vectorul de poziție

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k},$$

după deformare el își va schimba poziția în

$$\vec{r}_1 = x\vec{i}_1 + y\vec{j}_1 + z\vec{k}_1,$$

iar vectorul deplasare va avea forma

$$\vec{\lambda} = \vec{r}_1 - \vec{r} = x(\vec{i}_1 - \vec{i}) + y(\vec{j}_1 - \vec{j}) + z(\vec{k}_1 - \vec{k}) \tag{III.5}$$

sau

$$\vec{\lambda} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k} \tag{III.6}$$

Revenind cu (III.4) în (III.5) componentele tensorului deformărilor elastice se pot scrie pe baza (III.6) sub forma

$$\begin{aligned} E_{11} &= \frac{\partial u}{\partial x}, & E_{22} &= \frac{\partial v}{\partial y}, & E_{33} &= \frac{\partial w}{\partial z}, \\ E_{12} &= \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}, & E_{23} &= \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}; & E_{31} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}, \end{aligned} \tag{III.7}$$

relații valabile în cazul general, E_{ii} fiind componentele normale, iar E_{ij} componentele tangențiale sau de torsiune ale tensorului deformărilor elastice.

În cazul unei deformații omogene componentele vectorului deplasare (III.6) se exprima prin relațiile

$$u = E_{11}x + 1/2E_{12}y + 1/2E_{13}z,$$
$$v = 1/2E_{21}x + E_{22}y + 1/2E_{23}z, \qquad \text{(III.8)}$$
$$w = 1/2E_{31}x + 1/2E_{32}y + E_{33}z$$

Sub acțiunea deformărilor, volumul corpului se modifică devenind $V_1 = \vec{i}_1(\vec{j}_1 \times \vec{k}_1) = 1 + E_{11} + E_{22} + E_{33}$ în primă aproximație, iar variația relativă de volum $\delta = \dfrac{\Delta V}{V_1} = E_{11} + E_{22} + E_{33}$ în cazul unui cub cu muchiile $\vec{i}$, $\vec{j}$ și $\vec{k}$.

Forța ce acționează pe unitatea de arie în corpul solid se numește tensiune. În funcție de orientarea lor față de elementul de volum, tensiunile pot fi normale T_{ii} și tensiuni tangențiale T_{ij}, în total nouă componente al tensorului tensiunilor elastice. Prin faptul că tensorul tensiunilor elastice este simetric în raport cu un cub elementar, componentele tangențiale $T_{ij} = T_{ji}$, și astfel numărul propriu-zis al componentelor independente se reduce la șase.

Deformațiile mici ale corpului solid și tensiunile aplicate se corelează prin legea lui Hooke, ca funcții liniare de forma

$$E_{ij} = S_{ijkl}\, T_{kl}, \quad (i, j, k, l = 1, 2, \cdots 6), \qquad \text{(III.9)}$$

S_{ijkl} fiind un tensor de rangul patru ce reprezintă flexibilitatea cristalului.

Pe de altă parte, componentele tensiunilor elastice sînt funcții liniare de componentele deformațiilor

$$T_{ij} = C_{ijkl}\, E_{kl}, \quad (i, j, k, l = 1, 2, \ldots 6), \qquad \text{(III.10)}$$

C_{ijkl} fiind un nou tensor de rangul patru care exprimă rigiditatea cristalului, avînd același sens fizic cu modulul lui Young, dar mai profund și mai bogat în conținut.

Deformarea cristalului conduce la acumularea energiei elastice sub formă de energie potențială care se poate scrie sub formă tensorială, pentru unitatea de volum,

$$dU = T_{ij}\, dE_{ij}, \quad (i, j, = 1, 2, \ldots 6), \qquad \text{(III.11)}$$

rezultată ca urmarea variației lucrului mecanic pentru deformarea corpului elastic.

2. PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE CORPULUI SOLID

În partea a doua s-a prezentat spectrul energetic al vibrațiilor termice ale rețelei cristaline, s-a stabilit expresia energiei interne a cristalului. Pe baza acestor considerații vom dezvolta unele probleme ca dilatația termică, căldura specifică a rețelei cristaline și a sistemului electronilor de conducție, precum și conductivitatea termică.

2.1. DILATAȚIA TERMICĂ

Fenomenul dilatației termice cunoscut din observațiile cotidiene, poate fi înțeles numai dacă, în energia potențială de interacțiune dintre doi atomi se iau în considerare și termenii anarmonici, adică

$$U = \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3 - \frac{1}{4}\delta x^4 - \ldots . \qquad \text{(III.12)}$$

Sub influența temperaturii atomii efectuează mișcări oscilatorii în jurul poziției lor de echilibru, amplitudinea mișcării fiind cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai ridicată față de starea de echilibru de la 0 K.

Termenul în x^3 reprezintă asimetria respingerii reciproce a atomilor, ar termenul în x^4 reprezintă atenuarea vibrației la amplitudini mari.

Pentru explicarea fenomenului de dilatație termică trebuie calculată deplasarea medie $\langle x \rangle$, a atomilor față de poziția de echilibru folosind funcția de distribuție Boltzmann

$$f(x) = \left(\frac{\beta}{2\pi T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U}{2T}\right) \approx \left(\frac{\beta}{2\pi T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2T}\right)\left(1 + \frac{\gamma x^3}{3T} + \frac{\delta x^4}{4T} + \ldots\right)$$

În felul acesta

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x)\,\mathrm{d}x = \left(\frac{\beta}{2\pi T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\beta x^2}{2T}}\left(x + \gamma\frac{x^4}{3T} + \frac{\delta x^5}{4T} + \ldots\right)\mathrm{d}x. \qquad \text{(III.13)}$$

Se observă că integralele din primul și al treilea termen sînt nule în virtutea imparității funcțiilor, a doua integrală rezolvîndu-se simplu prin părți, cu ajutorul integralei Poisson. După integrare rezultă

$$\langle x \rangle = \frac{\gamma}{\beta^2} T, \quad k_0 = 1. \qquad \text{(III.14)}$$

Prin definiție coeficientul de dilatație termică liniară α, reprezintă alungirea relativă cînd temperatura crește cu un Kelvin, adică

$$\alpha = \frac{\langle x \rangle}{aT} = \frac{\frac{\gamma T}{\beta^2}}{aT} = \frac{\gamma k_0}{a\beta^2}, \qquad \text{(III.15)}$$

a fiind parametrul reticular ($a = R_0$). Prin urmare coeficientul de dilatație termică este proporțional cu coeficientul de anarmonicitate. Aceasta înseamnă că dacă atomii ar efectua mișcări armonice liniare, dilatația termică n-ar mai avea loc. Evaluînd β și γ, se constată că relația (III.15) dă un ordin de mărime corect, în acord cu datele experimentale ($\alpha \sim 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$).

2.2. CĂLDURA SPECIFICĂ A CORPULUI SOLID

Una dintre cele mai importante metode de investigare a interacțiilor hiperfine în corpul solid cu ordine magnetică — metale și aliaje, implică măsurători de căldură specifică nucleară sau hiperfină, de căldură specifică electronică și de căldură specifică fononică.

Cum în determinările experimentale intervin global toate contribuțiile, apare problema separării diverselor componente. În cursul de fizică moleculară a fost determinată căldura specifică reticulară în aproximația lui Einstein și Debye, rezultînd un termen proporțional cu temperatura la puterea a treia, la temperaturi joase, deci tinzînd la zero ca și T^3, iar la temperaturi înalte păstrînd o valoare constantă, în acord cu legea lui Dulong și Petit. Derivînd în raport cu temperatura energia internă a rețelei cristaline (II.145) se poate obține simplu acest rezultat.

2.2.1. Căldura specifică nucleară. Într-un cîmp magnetic extern de intensitate $\vec{H}$, un nucleu caracterizat prin spinul nuclear I, va avea $2I+1$ nivele energetice. Fie deci energia potențială a nivelelor $\mathcal{E}_i$, unde $i = -I, -I+1, \ldots +I$. Valoarea medie a energiei unui sistem este dată de relația

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\mathrm{d}(\ln Z)/\mathrm{d}(1/T), \; k_0 = 1 \tag{III.16}$$

unde $Z = \sum_{i=-I}^{I} \exp(-\mathcal{E}_i/T)$ este suma de stare sau funcția de partiție. În felul acesta

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\sum_{i=-I}^{I} \mathcal{E}_i \exp(-\mathcal{E}_i/T)}{\sum_{i=-I}^{I} \exp(-\mathcal{E}_i/T)}. \tag{III.17}$$

Energia medie a unui sistem de N particule este $N\langle \mathcal{E} \rangle$, și $C_N = N\mathrm{d}\langle \mathcal{E} \rangle/\mathrm{d}T$; cum $Nk = R$, rezultă final căldura molară nucleară

$$C_N = \frac{N}{(T)^2} \frac{\sum_{i=-I}^{I} \sum_{j=-I}^{I} (\mathcal{E}_i^2 - \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j) \exp[-(\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_j)/T]}{\sum_{i=-I}^{I} \sum_{j=-I}^{I} \exp[-(\mathcal{E}_i + \mathcal{E}_j)/T]}. \tag{III.18}$$

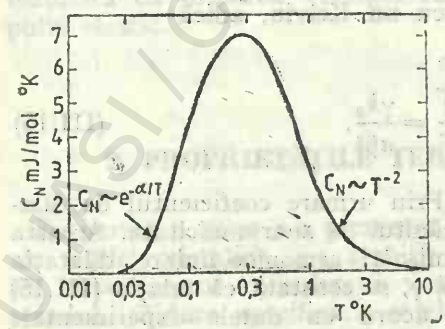


Fig. III.1

Reprezentînd grafic dependența de temperatură a căldurii specifice nucleare, se obține curba de forma redată în figura III.1, pentru cazul holmiului metalic.

La temperaturi joase C_N crește exponențial cu temperatura, adică $C_N \sim e^{-\alpha/T}$, iar la temperaturi înalte scade proporțional cu T^{-2}, prezentînd deci un maxim la $T_{max} = (\mathcal{E}_{i+1} - \mathcal{E}_i)/k_0 T$. De regulă $T_{max} < 0{,}1$ K. O asemenea dependență de temperatură este denumită anomalia

Schottky a căldurii molare nucleare. Anomalia căldurii molare nucleare se manifestă atunci cînd sistemul are un număr mic de nivele energetice și diferența dintre ele nu depinde de temperatură.

2.2.2. **Căldura specifică electronică.** Luînd în considerare sistemul electronilor de conducție dintr-un metal, care se poate reprezenta cu ajutorul modelului de cvasiparticule, ce posedă proprietățile electronului în cîmp periodic al rețelei cristaline, se poate calcula căldura specifică. Energia unui astfel de sistem-gaz Fermi, dacă $\mathcal{E}(p) = \dfrac{p^2}{2m^*}$ este energia unui electron, se scrie sub forma

$$E = N\mathcal{E}(p) = 2\int \mathcal{E}(p) f \frac{V}{(2\pi)^3}\,\mathrm{d}\vec{p}^3, \qquad \hbar = 1 \tag{III.19}$$

unde $f = [\exp(\mathcal{E} - \mu)/T + 1)^{-1}$, $k_0 = 1$, reprezintă funcția de distribuție Fermi-Dirac, $2\int f \dfrac{V}{(2\pi)^3}\,\mathrm{d}\vec{p}^3 = N$ numărul de cvasiparticule, iar $\mu = f(T)$ potențialul chimic. Integrarea este limitată la prima zonă Brillouin.

Derivînd densitatea de energie în raport cu temperatura absolută se obține căldura molară a sistemului electronic considerat

$$C_v = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = 2\int \mathcal{E}(\vec{p})\,\frac{\partial f}{\partial T}\,\frac{\mathrm{d}\vec{p}^3}{(2\pi)^3}, \tag{III.20}$$

unde

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{T}\,\mathrm{e}^{(\mathcal{E}-\mu)/T}\,[\mathrm{e}^{(\mathcal{E}-\mu)/T} + 1]^{-2}\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{T} + \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}T}\right),$$

iar

$$\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} = -\frac{1}{T}\,\mathrm{e}^{(\mathcal{E}-\mu)/T}\,[\mathrm{e}^{(\mathcal{E}-\mu)/T} + 1]^{-2} \tag{III.21}$$

și deci

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{T} + \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}T}\right). \tag{III.22}$$

Potențialul chimic se determină din condiția de conservare a numărului de cvasiparticule

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{V}\right) = 2\int \frac{\partial f}{\partial T}\,\frac{\mathrm{d}\vec{p}^3}{(2\pi)^3} = -2\int \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{T} + \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}T}\right)\frac{\mathrm{d}\vec{p}^3}{(2\pi)^3} = 0. \tag{III.23}$$

Revenind cu (III.22) în (III.20) rezultă

$$C_v = -2\int \mathcal{E}\,\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{T} + \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}T}\right)\frac{\mathrm{d}p^3}{(2\pi)^3}. \tag{III.24}$$

Integrarea se efectuează pe suprafața izoenergetică $\mathcal{E}(p) = \text{const.}$ și

$$\mathrm{d}\vec{p}^3 = \mathrm{d}S\,\mathrm{d}p_n, \quad \mathrm{d}p_n = \left|\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{p}}\right|^{-1}\mathrm{d}\mathcal{E} = \mathrm{d}\mathcal{E}\,v^{-1},$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel că integrala în spațiul impulsurilor se reduce la

$$\int \ldots \mathrm{d}p^3 = \int \ldots \mathrm{d}\mathcal{E} \int \frac{\mathrm{d}S}{v}. \qquad \text{(III.25)}$$

Întrucît funcția de distribuție depinde numai de energie, integrarea se poate efectua independent și atunci expresia

$$N(\mu) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}S}{v} \qquad \text{(III.26)}$$

reprezintă densitatea de stări energetice în vecinătatea suprafeței Fermi. Pentru integrare se are în vedere faptul că $\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \neq 0$ numai pentru un mic interval energetic kT pentru $\mathcal{E} = \mu$, adică din apropierea suprafeței Fermi, ceea ce permite dezvoltarea în serie după puterile lui $\mathcal{E} - \mu$ a expresiei de sub integrală

$$\int F(\mathcal{E}) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \mathrm{d}\mathcal{E}.$$

Prin urmare,

$$F(\mathcal{E}) = F(\mu) + (\mathcal{E} - \mu) F'(\mu) + \frac{(\mathcal{E} - \mu)^2}{2!} F''(\mu) + \ldots \qquad \text{(III.27)}$$

Expresia (III.21) poate fi scrisă sub forma

$$\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} = - [4T \operatorname{ch}^2 (\mathcal{E} - \mu)/2T]^{-1}. \qquad \text{(III.28)}$$

Funcția scade rapid cu depărtarea de la $\mathcal{E} - \mu$, iar limitele de integrare după $z = \mathcal{E} - \mu$ se pot lua $-\infty$; $+\infty$. În virtutea parității funcției (III.27), termenii de ordin impar din dezvoltarea (III.27) sînt nuli, iar integralele rămase au valorile

$$\int \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \mathrm{d}\mathcal{E} = -1\,; \quad \int (\mathcal{E} - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \mathrm{d}\mathcal{E} = -\frac{1}{4T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^2 \mathrm{d}Z}{\operatorname{ch}^2 (z/2T)} = -\frac{\pi^2 T^2}{3}.$$

Prin urmare

$$\int F(\mathcal{E}) \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \mathrm{d}\mathcal{E} \approx -F(\mu) - \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu). \qquad \text{(III.29)}$$

Revenind cu (III.29) în (III.23) și (III.24) rezultă

$$\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}T} N(\mu) + \frac{\pi^2 T}{3} \frac{\mathrm{d}N(\mu)}{\mathrm{d}\mu} = 0 \qquad \text{(III.30)}$$

și

$$C_v = \mu \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}T} N(\mu) + \frac{\pi^2 T}{3} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mu} [\mu N(\mu)]. \qquad \text{(III.31)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (III.30) se obține

$$\frac{d\mu}{dT} = -\frac{\pi^2 T}{3}\frac{N'(\mu)}{N(\mu)} \tag{III.32}$$

și cu acesta

$$C_v = \frac{\pi^2 T}{3} N(\mu) = \frac{k_0^2 \pi^2}{3} N(\mu) T = \gamma T. \tag{III.33}$$

Cu alte cuvinte, căldura specifică electronică este proporțională cu temperatura absolută, coeficientul de proporționalitate, γ, fiind proporțional cu densitatea de stări la nivelul Fermi.

Din rezultatele relative la căldura specifică reticulară, nucleară și electronică se poate scrie relația globală

$$C_v = C_N + C_E + C_L = AT^{-2} + \gamma T + BT^3, \tag{III.34}$$

care se determină experimental.

Pentru separarea contribuțiilor în căldura specifică, se fac determinări la temperaturi joase, însă peste anomalia Schottky, $T > 0{,}5$ K. În asemenea condiții căldura specifică nucleară se poate neglija și

$$C_v = \gamma T + BT^3. \tag{III.35}$$

Reprezentînd grafic dependența $C_v/T = f(T^2)$, rezultă o linie dreaptă care intersectează axa ordonatelor în punctul $C_v/T = \gamma$. Din panta dreptei se poate determina coeficientul B și deci se pot separa contribuțiile în căldura specifică. Mai mult, din (III.33), cunoscînd coeficientul γ, se poate determina densitatea stărilor electronice la nivelul Fermi, ceea ce este de mare utilitate în fizica solidului.

2.2.3. **Conductivitatea termică a corpului solid.** În funcție de structura benzilor de energie purtătorii de energie în corpul solid pot fi numai fononii, fononii și electronii de conducție, sau numai electronii de conducție. Astfel în cristalele izolatoare sau dielectrice, transportul de energie termică este realizat numai de către fononi, în cristalele semiconductoare de către fononi și electronii de conducție, evident contribuția fononică fiind preponderentă, iar în metale purtătorii majoritari ai energiei termice sînt electronii de conducție, față de contribuția redusă a fononilor pentru transportul fluxului de căldură. Examinăm mai întîi contribuția fononilor la transportul energiei termice în cristalele izolatoare. Pentru aceasta este necesar să examinăm în primul rînd interacțiile fononice.

În toate considerațiile făcute asupra spectrului fononic, ne-am limitat la aproximația armonică, neglijînd în expresia energiei potențiale termenii superiori celor patratici, ceea ce, față de avantajul simplității, are consecințe contradictorii cu experiența și realitatea fizică.

Așa cum s-a văzut, deja, în aproximația armonică dilatația termică este imposibilă. În afară de aceasta, constantele elastice adiabatice și izoterme sînt egale, sînt independente de temperatură și presiune. Două unde elastice în cristal nu interacționează; iar o singură undă nu se amortizează în timp și nu-și schimbă forma, ceea ce evident nu este conform cu realitatea și toate acestea din cauza aproximației armonice.

Efectele armonice în interacțiunile interatomice din cristal pot fi relevate în mod experimental prin interacția a doi fononi cu frecvențele

ω_1 şi ω_2 cu generarea unui al treilea fonon de frecvenţă $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Într-un cristal de MgO, Shirne a experimentat interacţia a două fascicule de fononi longitudinali, paralele, de frecvenţă 9,20 GHz şi 9,18 GHz, rezultînd al treilea fascicul de fononi longitudinali, coliniar, caracterizat prin suma frecvenţelor $\omega_1 + \omega_2 = (9{,}20 + 9{,}18)$ GHz $= 18{,}38$ GHz. Acest fenomen se poate realiza în regiunea nedispersivă a spectrului fononic, pentru că se satisfac simultan relaţiile de conservare pentru energie $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ şi pentru vectorul de undă $\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3$. O experienţă similară a fost realizată de Rollins, Taylor şi Todd cu unde de polarizare diferită. Ei utilizînd două fascicule ultrasonice, unul format din unde transversale de 10 MHz interacţionează sub un unghi drept cu celălalt format din unde longitudinale de 15 MHz în planul şi centrul unui disc, rezultînd o undă longitudinală de 25 MHz, vectorii lor de undă verificînd condiţia $\vec{K}_{10} + \vec{K}_{15} = \vec{K}_{25}$, iar energiile legea de conservare.

Prin urmare, procesele trifononice sînt condiţionate de prezenţa termenilor cubici în expresia energiei potenţiale, de forma

$$U_3 = AE_{11}E_{22}E_{33}, \qquad \text{(III.36)}$$

A fiind o constantă avînd dimensiunea modulului de elasticitate. Cu alte cuvinte, existenţa unui fonon în cristal determină o deformare elastică periodică, modulînd în spaţiu şi timp constanta elastică a cristalului. Al doilea fonon datorită acestei modulaţii este împrăştiat la fel ca şi de o reţea tridimensională mobilă. Deci prezenţa termenilor anarmonici în energia potenţială cauzează modulaţia acustică.

Aceste procese trifononice cu conservarea vectorului de undă sînt cunoscute sub denumirea de procese normale sau de tip N, dar aceste procese nu sînt esenţiale în fenomenele de conducţie termică.

Procesele fononice esenţiale sînt acelea în care se produce răsturnarea fononului în urma ciocnirii a trei fononi cu vectorii de undă $\vec{K}_1$ şi $\vec{K}_2$ şi $\vec{K}_3$ satisfăcînd relaţia

$$\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3 + \vec{b}_q. \qquad \text{(III.37)}$$

Asemenea procese se numesc de *tip U*, de la cuvîntul german Umklapp, care înseamnă „răsturnare". În procesele de tip U vectorul de undă nu se conservă; însă energia se conservă. Procesele trifononice de tip U dau contribuţie în rezistivitatea termică a cristalului.

Pentru a elucida problema, să reamintim fenomenul de conducţie termică din gazele ideale, unde prin teoria cinetică pentru conductivitatea termică staţionară s-a stabilit expresia coeficientului de conducţie termică

$$\varkappa = 1/3C\langle v\rangle\lambda \qquad \text{(III.38)}$$

unde C este căldura specifică pe unitatea de volum, $\langle v\rangle$ viteza medie a moleculelor, iar λ parcursul liber mijlociu al unei molecule între două ciocniri succesive.

Adaptarea acestei formule pentru cristal se face luînd pentru C, căldura specifică reticulară sau fononică AT^3; pentru $\langle v\rangle$ viteza fononilor, deci viteza sunetului v_s; iar pentru λ, parcursul liber mijlociu λ_f al fononilor; cu alte cuvinte considerînd cristalul ca fiind format dintr-un gaz fononic. Problema constă în calculul parcursului liber mijlociu al fononilor. Din statistica fononilor s-a văzut că numărul fononilor la tem-

peraturi $T < \Theta$ este proporţional cu T^3, iar pentru $T > \Theta$ cu T. Astfel numărul de ciocniri ale fononilor este proporţional cu numărul fononilor şi calitativ la temperaturi înalte se poate scrie că $\lambda_f \sim \frac{1}{T}$.

După Debye, oscilaţiile reţelei determină fluctuaţii ale densităţii, care datorită anarmonicităţii energiei elastice a corpului solid se pot manifesta ca şi variaţia indicelui de refracţie pentru fononii ce transportă căldură. Probabilitatea de împrăştiere a acestor fononi este proporţională cu patratul amplitudinii fluctuaţiei care este invers proporţională cu temperatura. Pentru $T \gg \Theta$ căldura specifică fononică este constantă şi deci $\varkappa \sim 1/T$, coeficientul de proporţionalitate neputînd fi determinat din acest model al lui Debye.

Procesele de ciocnire fonon-fonon prin care doi fononi cu vectorii de undă $\vec{K}_1$ şi $\vec{K}_2$ se transformă în al treilea $\vec{K}_3$, sau invers, pot avea loc numai dacă procesul este de tip U.

Dacă vectorul $\vec{K}_1$ caracterizează starea fononului ce transportă căldură, atunci probabilitatea distrugerii lui depinde de densitatea fononilor $\vec{K}_2$, cu care el interacţionează; ori aceasta este proporţională cu temperatura şi λ_f trebuie determinat ca o valoare medie după toate valorile posibile $\vec{K}_1$ şi $\vec{K}_2$. Lucrurile însă nu stau aşa din următoarele cauze.

Dacă se consideră numai procesele trifononice de tip N, neglijînd dispersia, înseamnă că în ambele părţi ale egalităţii (II.37) pentru $\vec{b}_q = 0$, corespunde acelaşi flux de căldură, în virtutea conservării energiei. Împrăştierea redistribuie numai energia între diferitele stări fononice, astfel că procesele N nu contribuie în rezistivitatea termică, sau în micşorarea fluxului de căldură. Mai precis, dacă este excitată o stare cu cvasiimpulsul total $\vec{P} = \sum_K n_K \hbar \vec{K}$, procesele de tip N nu schimbă valoarea sumei. O asemenea stare corespunde unui flux de căldură peste sistem, care nu poate fi micşorat sau distrus de către procesele N.

Condiţia de transport a energiei în corpul solid se formulează în termenii creării şi anihilării unor fononi la suprafaţa probei.

În procesele U în fiecare act de împrăştiere se produce schimbarea radicală a cvasiimpulsului şi examinarea proceselor fonon-fonon trebuie să ducă la acelaşi rezultat ca şi teoria lui Debye pentru împrăştierea fononilor pe fluctuaţiile densităţii.

La temperaturi joase unde apar efectele cuantice

$$n_{\vec{K}_1} n_{\vec{K}_2} \approx e^{-\frac{\omega_1}{T}} e^{-\frac{\omega_2}{T}} = e^{-\frac{\omega_1+\omega_2}{T}} < e^{-\frac{\Theta}{bT}}, \qquad \text{(III.39)}$$

adică la temperaturi joase procesele U sînt îngheţate şi nu pot determina disiparea fluxului de energie.

Dacă procesele U reprezintă unica sursă de rezistenţă, atunci conducţia termică va creşte exponenţial cu scăderea temperaturii

$$\varkappa \sim e^{\frac{\Theta}{T}}, \quad T < \Theta \qquad \text{(III.40)}$$

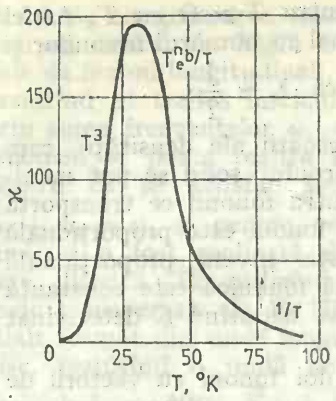


Fig. III.2

Cum $C \sim T^3$, atunci în (III.38) aceasta trebuie să se reflecte, deci trebuie să ne aşteptăm la o dependenţă de temperatură de forma

$$\varkappa = a \left(\frac{T}{\Theta}\right)^n e^{\frac{\Theta}{bT}}, \quad T < \Theta \qquad \text{(III.41)}$$

constantele a şi b putîndu-se determina numai empiric. În aceste condiţii lungimea parcursului mediu al fononilor creşte rapid, ea fiind limitată numai de dimensiunile probei, care determină reflectarea fononilor la suprafaţa ei. Deci λ, se poate considera constant şi egal cu diametrul unei probe cilindrice, de exemplu, dacă în ea se măsoară conducţia termică. În cazul limită de împrăştiere la suprafaţa probei

$$\varkappa \sim T^3, \quad T \ll \Theta. \qquad \text{(III.42)}$$

Deci relaţiile

$$\varkappa \sim 1/T, \quad T > \Theta$$

(III.41) şi (III.42) descriu comportarea generală a conductibilităţii termice a unei probe cilindrice de cristal Al_2O_3, izolator pur, aşa cum se poate vedea din figura III.2. Maximul curbei între cele două domenii $T \ll \Theta$ şi $T > \Theta$, reprezintă succesul teoriei cuantice, pentru că în realitate, el este mult mai atenuat de dispersia pe impurităţi, pe defectele de structură, care dau o contribuţie suplimentară în conducţia termică.

Luînd în considerare şi procesele de împrăştiere electron-fonon, după Mattissen rezistivitatea termică se poate scrie sub forma

$$1/\varkappa = W_U + W_i + W_B + W_e \qquad \text{(III.43)}$$

unde indicele U marchează interacţia fonon-fonon, i — împrăştierea fononilor pe impurităţi, B — împrăştierea pe limitele sau pe suprafaţa probei, e — împrăştierea fononilor pe electroni de conducţie din metal.

Se pot efectua calcule pentru determinarea tuturor termenilor termorezistivi din formula lui Mattissen, dar calculele fiind mult prea lungi, spaţiul nu permite dezvoltarea lor. Ne vom mărgini numai la explicaţia calitativă şi la calculul ultimului termen pentru cazul metalelor.

2.2.3.1. *Conductivitatea termică electronică.* Ca fenomen de transport, conductivitatea termică electronică se poate studia cu ajutorul ecuaţiei de transport, a lui Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + e\vec{E}\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \qquad \text{(III.44)}$$

În cazul pentru care intensitatea cîmpului electric $\vec{E}$ şi gradientul de temperatură sînt suficient de mici, abaterea funcţiei de distribuţie Fermi-Dirac faţă de valoarea de echilibru f_0 este mică şi deci se poate scrie

$$f = f_0 + f_1, \; |f_1| \ll f_0 \qquad \text{(III.45)}$$

şi în termenul de ciocnire va fi cuprinsă numai f_1.

La transportul de energie participă fononii și electronii de conducție. În metale contribuția electronică reprezintă partea majoră, cu excepția temperaturilor joase, unde dacă metalul este impurificat raportul se schimbă, fononii avînd contribuția majoră în transportul de energie.

Cum conducția termică are loc sub influența gradientului de temperatură, existența lui reprezintă neomogenitatea pe coordonate, prin aceasta schimbîndu-se și potențialul chimic în probă.

Variația potențialului chimic poate fi determinată din condiția de constanță a densității electronice. Variația potențialului chimic este foarte mică și dacă problema se limitează la aproximația termenilor de ordinul I, atunci se poate lua $N = \text{const.}$ și $\mu = \text{const.}$ ceea ce simplifică foarte mult problema.

Întrucît temperatura depinde de coordonate, singurul termen rămas din ecuația (III.44) $\vec{v}\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}$ se poate scrie în baza relației (III.22) pentru $\mathcal{E} - \mu = \xi$, sub forma

$$v\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}v = -\frac{\xi}{T}\frac{\partial f_0}{\partial \xi}(\vec{v}\vec{\nabla}T), \tag{III.46}$$

și ecuația cinetică devine

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \xi}\cdot\frac{\xi}{T}\vec{v}\nabla T = -\frac{f_1}{\tau}. \tag{III.47}$$

Din teoria cinetică a gazelor, fluxul de energie se exprimă prin formula

$$NU = 1/3n\langle v\rangle U, \tag{III.48}$$

care pentru sistemul electronilor de conducție se poate scrie sub forma

$$\vec{Q} = 2\int \xi\vec{v}f_1\frac{\mathrm{d}\vec{p}^3}{(2\pi)^3}, \qquad \hbar = 1. \tag{III.49}$$

Înlocuind f_1 din (III.47) în (III.49), rezultă

$$\vec{Q} = \int \vec{v}(\vec{v}\nabla T)\,\tau N(\mathcal{E})\frac{\xi^2}{T}\frac{\partial f_0}{\partial \xi}\,\mathrm{d}\xi\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}. \tag{III.50}$$

Integrînd după unghiuri și regula de integrare cu funcții Fermi, aplicată la căldura specifică electronică, se obține

$$\vec{Q} = -1/9\,\pi^2 T\nabla T[N(\mathcal{E})v^2\tau]_\mu. \tag{III.51}$$

Din teoria cinetică a conductivității termice a gazelor se știe că legea lui Fourier are forma

$$\vec{Q} = -\varkappa\nabla T. \tag{III.52}$$

Comparînd (III.51) cu (III.52) se obține expresia coeficientului conductivității termice

$$\varkappa = \frac{\pi^2}{9}T[N(\mathcal{E})v^2\tau]_\mu. \tag{III.53}$$

3. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE CORPULUI SOLID

Experimental s-a pus în evidență faptul că dependența de temperatură a rezistivității electrice este foarte diferită pentru diverse categorii sau clase de materiale. Astfel pentru metale, în general, rezistivitatea electronică crește cu temperatura, pentru semiconductoare și izolatoare scade cu creșterea temperaturii. Din această comportare se desprinde concluzia că diferența rezidă în particularitățile spectrului energetic, mai precis în structura benzilor de energie ale metalelor, semiconductoarelor și dielectricilor.

O analiză mai atentă, arată că în anumite intervale de temperatură, de preferință sub temperatura mediului ambiant, legea lui Ohm nu este aplicabilă pentru a descrie comportarea electrică a unor metale, aliaje și compuși intermetalici. În cazul sistemelor cu ordine magnetică la temperaturi ridicate, de ordinul $\sim 10^3$ K, legea lui Ohm este inaplicabilă. Riguros vorbind, legea lui Ohm este valabilă numai în cazul restrîns al unor metale simple. Cu excepția acestor cîteva metale simple, rezistivitatea electrică prezintă în funcție de temperatură o serie de anomalii, în special în jurul temperaturilor la care au loc tranziții de fază de speța I-a sau de speța a II-a. La temperaturi joase, rezistivitatea electrică ar trebui să tindă la zero, însă datorită defectelor de structură și impurităților, tinde spre o valoare constantă, abătîndu-se de la dependența liniară. Dacă impuritățile prezente în metalul respectiv posedă spin electronic, fiind vorba despre aliaje diluate, rezistivitatea electrică prezintă un minim sau maxim caracteristic, comportarea fiind cunoscută sub denumirea de efect Kondo. O serie de metale pure ca Pb, Ti, Nb, Al etc. la o anumită temperatură denumită critică, prezintă o scădere bruscă spre zero a rezistivității electrice, sub temperatura respectivă devenind supraconductoare. O largă varietate de aliaje și de compuși intermetalici, prezintă o comportare similară de regulă sub 22 K. În figura III.3 sînt redate calitativ toate aceste particularități în dependența rezistivității electrice de temperatură.

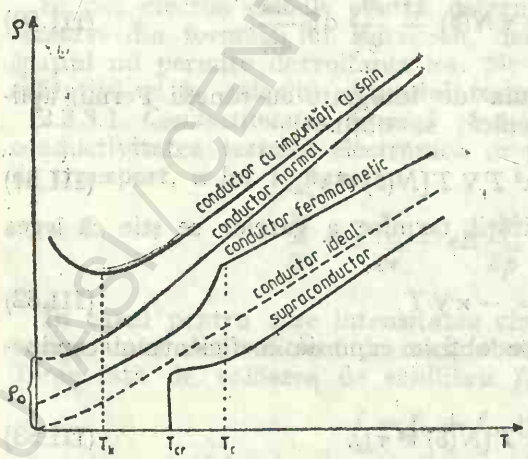


Fig. III.3

Întreaga varietate de anomalii în dependența de temperatură a rezistivității electrice a sistemelor metalice este determinată de diversitatea tipurilor de interacțiune pe care electronii de conducție le au cu rețeaua cristalină, cu spinii localizați în nodurilor rețelei cristaline, în general datorită mecanismelor de ciocnire și împrăștiere suferite. Din întreg complexul de probleme aici ne vom limita numai la tratarea conductivității electrice a metalelor ca fenomen de transport.

3.1. CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A METALELOR

Dacă metalul este supus unui cîmp electric uniform şi omogen de intensitate $\vec{E}$, atunci din ecuaţia de transport a lui Boltzmann (III.44) rămîn numai termenii

$$e\vec{E}\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \tag{III.54}$$

Intensitatea cîmpului electric fiind mică, atunci pe baza relaţiei (III.45), (III.54) se poate scrie sub forma

$$e\vec{E}\frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f_1}{\tau}. \tag{III.55}$$

Întrucît valoarea de echilibru a funcţiei de distribuţie Fermi—Dirac, f_0, depinde numai de energie se poate scrie

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}\vec{p}} = \vec{v}\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}}, \tag{III.56}$$

iar din (III.55) pe baza (III.56) se poate scrie

$$f_1 = -e\vec{E}\vec{v}\tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}}. \tag{III.57}$$

Densitatea de curent electric

$$\vec{j} = ne\vec{v} = 2e\int \vec{v} f \frac{\mathrm{d}\vec{p}^3}{(2\pi)^3}. \tag{III.58}$$

Dacă în expresia densităţii de curent se substituie f prin valoarea sa de echilibru f_0, integrala tinde la zero, $\mathcal{E}$ fiind funcţie pară de $\vec{p}$, iar $\vec{v}$ funcţie impară de $\vec{p}$. În felul acesta, în loc de f_0 trebuie substituit f_1 din (III.57) rezultînd

$$j = -\vec{e}^2\int \vec{v}(\vec{v}\vec{E})\tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} N(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}\frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}. \tag{III.59}$$

Regula de integrare descrisă la căldura specifică electronică, se poate utiliza, dar aici se poate proceda mai simplu, considerînd în primă aproximaţie $\frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \approx -\delta(\mathcal{E} - \mu)$. Pe această bază, integrînd după unghiuri (III.59) se obţine

$$\vec{j} = 1/3\, e^2\vec{E}[v^2\tau N(\mathcal{E})]_{\mathcal{E}=\mu}. \tag{III.60}$$

Comparînd (III.60) cu legea lui Ohm sub formă diferenţială $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, rezultă expresia

$$\sigma = 1/3e^2[v^2\tau N(\mathcal{E})_{\mathcal{E}=\mu}. \tag{III.61}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comparînd relaţia (III.53) pentru conductivitatea termică cu (III.61) se obţine numărul lui Lorentz

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} = \text{const.} = L_0 \qquad \text{(III.62)}$$

Expresia (III.62) reprezintă legea lui Wiedemann şi Franz (1853). Prin urmare, gazul Fermi de electroni respectă această lege, dar cu un coeficient diferit întrucîtva. Într-adevăr, viteza medie a electronilor, în acest caz, reprezintă numai viteza unui număr redus de electroni, a celor care se găsesc în vecinătatea suprafeţei Fermi şi nu a tuturor electronilor de conducţie din metal.

Alte aspecte ale conductivităţii electronice vor fi prezentate în partea de semiconductori.

4. PROPRIETĂŢILE MAGNETICE ALE CORPULUI SOLID

În general se poate afirma că orice corp, sau orice substanţă este activă din punct de vedere magnetic, sau cu alte cuvinte, reflectă într-un anumit mod, specific, acţiunea cîmpului magnetic exterior. Această însuşire a substanţei este o consecinţă directă a structurii ei intime, fapt care determină ca domeniul magnetismului să cuprindă toate formaţiunile micro- şi macrocosmului.

După modul în care reacţionează la un cîmp magnetic exterior, corpurile materiale pot fi delimitate mai mult sau mai puţin net în două categorii: — corpuri atrase de către un cîmp magnetic exterior neomogen, şi — corpuri respinse. Substanţe sau corpuri care se magnetizează pe direcţia cîmpului magnetic, denumite cu un termen general *paramagnetice*, şi corpuri ce se magnetizează în sens opus cîmpului exterior denumite *diamagnetice*. În realitate, diamagnetismul este o proprietate generală a substanţei, fiind determinat de către momentele magnetice induse la nivelul orbitelor electronice. Dacă atomul posedă învelişul electronic umplut cu perechi de electroni, atunci corpul format din astfel de atomi este diamagnetic. Dacă în învelişul electronic există cel puţin un singur electron cu spinul necompensat, sistemul ar trebui să se manifeste paramagnetic. De la regula generală există şi excepţii. Se poate întîmpla ca efectul momentelor magnetice induse de cîmpul magnetic exterior să fie mai mare decît efectul paramagnetic al unui singur electron cu spinul necompensat şi sistemul se manifestă diamagnetic în cazul metalelor netranziţionale.

Pentru a caracteriza din punct de vedere macroscopic starea de magnetizare, s-a introdus mărimea vectorială $\vec{I}$, denumită intensitate de magnetizare, numeric egală cu momentul magnetic al unităţii de volum

$$\vec{I} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{X}. \qquad \text{(III.63)}$$

Dacă substanţa este introdusă într-un cîmp magnetic exterior de intensitate $\vec{H}$, atunci există relaţia

$$\vec{I} = \varkappa \vec{H} \qquad \text{(III.64)}$$

constanta de proporționalitate, $\varkappa$, fiind susceptibilitatea magnetică de volum.

Susceptibilitatea magnetică este o mărime fizică, în general cu caracter tensorial, care caracterizează capacitatea de magnetizare a unui corp sau a unei substanțe

$$\varkappa = f(T,\ P,\ H). \tag{III.65}$$

Dacă $\varkappa > 0$, substanța este paramagnetică, iar dacă $\varkappa < 0$, substanța este diamagnetică.

În cadrul substanțelor paramagnetice intră substanțele cu ordine magnetică: feromagnetice, antiferomagnetice, ferimagnetice, helimagnetice, sistemele cu spin înghețat sau „spin glass-urile", metamagnetice și paramagnetice propriu zise.

În categoria diamagneticelor intră elementele chimice care au structura electronică formată numai din perechi de electroni cu spinii compensați, combinațiile lor, majoritatea substanțelor organice și supraconductoare.

Originea momentului magnetic rezidă în mișcarea orbitală și de spin a particulelor din edificiul atomic, la care se adaugă momentul magnetic indus de cîmpul magnetic exterior.

În mișcarea sa pe orbită electronul de masă m și sarcină $e < 0$ constituie un sistem mecanic supus legii de conservare a momentului cinetic, generînd un moment magnetic orbital

$$|\vec{\mu}_{orb.}| = \frac{ep_\varphi}{2mc} = \frac{e\hbar}{2mc}\sqrt{l(l+1)} = \sqrt{l(l+1)}\,\mu_B, \tag{III.66}$$

l fiind numărul cuantic orbital, iar μ_B — magnetonul lui Bohr.

Datorită mișcării de spin electronul mai posedă și un moment magnetic de spin exprimat prin

$$|\vec{\mu}_s| = \frac{e}{mc}\sqrt{S(S+1)}\,\hbar = \sqrt{S(S+1)}\,\mu_B, \tag{III.67}$$

S fiind numărul cuantic de spin.

Însumarea momentului magnetic orbital cu cel de spin dă momentul magnetic al învelișului electronic. Acesta se manifestă în proprietățile magnetice macroscopice ale corpurilor. Contribuția momentului magnetic nuclear, fiind cu trei ordine de mărime mai mic de regulă se neglijează. Pentru atomii multielectronici se aplică regulile de însumare a momentelor orbitale și de spin, cunoscute din mecanica cuantică.

Astfel, intensitatea de magnetizare (III.63) se calculează din expresia diferențială a potențialului Gibbs

$$I = -\frac{\partial \Phi}{\partial H},\quad \Phi = -k_0 T \ln Z, \tag{III.68}$$

unde

$$Z = \sum g_n\, e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_0 T}} \tag{III.69}$$

este suma statistică, ajungîndu-se în final la relația cunoscută din cursul de fizică moleculară și căldură

$$I = -\sum_n \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial H} W_n, \tag{III.70}$$

$$-\frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial H} = M_n \tag{III.71}$$

este momentul magnetic al sistemului în starea cuantică n. Adică relația (III.70) definește valoarea statistică medie a momentului magnetic al sistemului caracterizat prin energia $\mathcal{E}_n$

$$I = \langle M \rangle = \sum_n M_n W_n \tag{III.72}$$

unde W_n exprimă probabilitatea normată de realizarea stării cuantice n a microsistemului.

Un calcul relativ simplu conduce la valoarea componentei M_z a momentului magnetic pentru un sistem format din N sarcini electrice $e_k (k = 1, 2, \ldots N)$ sub forma

$$M_z = -\frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial H} = \sum_n \frac{e_k}{2c} \cdot (q_{x_k} v_{y_k} - q_{y_k} v_{x_k}) \tag{III.73}$$

unde q_{x_k}, y_k reprezintă coordonatele generalizate, iar $v_{x_k}; y_k$ — vitezele corespunzătoare din impulsurile generalizate.

În baza acestor relații, expresia finală de calcul a susceptibilității magnetice are forma

$$\varkappa = -\frac{1}{H} \frac{\partial \Phi}{\partial H}. \tag{III.74}$$

4.1. TEORIA CUANTICĂ A PARAMAGNETISMULUI

Întrucît diamagnetismul este o proprietate generală, el se manifestă și în sistemele paramagnetice, și deci în raționamentul dezvoltat apare și termenul corespunzător momentului magnetic indus, ca un termen aditiv, și deci nu este cazul să se prezinte separat teoria cuantică a diamagnetismului.

Considerînd un sistem constituit din N atomi hidrogenoizi situat într-un cîmp magnetic exterior, se poate lua energia provenită din interacțiunea cu cîmpul magnetic exterior mică, atît în comparație cu distanța dintre două nivele energetice nedegenerate cît și în raport cu energia termică, adică $\mu_B H \ll k_0 T$, ceea ce duce la neglijarea afectelor de saturație. Aceasta presupune considerarea numai a termenilor liniari în $\vec{H}$. Prin urmare în hamiltonianul sistemului se iau termenii corespunzători energiei cinetice, energiei potențiale de interacție coulombiană și a energiei de interacție a spinului electronic cu cîmpul magnetic aplicat, adică

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_k + \frac{e}{c} A_k \right)^2 + V + \sum_k \frac{e}{mc} \hat{s}_k \operatorname{rot} A_k, \tag{III.75}$$

unde $\vec{A} = 1/2(\vec{H} \times \vec{r})$, $\vec{p}_k = \frac{\hbar}{i} \nabla_k$, $H_z \| z$.

Efectuînd operaţiile indicate în (III.75) acesta devine

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + z\frac{e\hbar}{2imc}\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right) + \right.$$

$$\left. + H_z^2\frac{e^2}{8mc^2}(\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2)\right] + V + \sum_k \frac{e}{mc}H_z\hat{S}_z. \qquad \text{(III.76)}$$

Regrupînd termenii în hamiltonian şi considerînd intensitatea cîmpulu magnetic ca un parametru mic, (III.76) se mai poate scrie sub forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + H_z\hat{W}^{(1)} + H_z^2\hat{W}^{(2)} + \ldots, \qquad \text{(III.77)}$$

unde $\hat{W}^{(1)}$ şi $\hat{W}^{(2)}$ sînt operatorii de perturbare de ordinul I şi II. În felul acesta operatorul energiei de perturbare din (III.76) are forma

$$\hat{\mathcal{H}}' = -H\hat{M}_z + H^2\frac{e^2}{8mc^2}\sum_k(\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2). \qquad \text{(III.78)}$$

Dacă $E_n^{(0)}$ este energia celei de a n-a stări staţionare nedegenerate în absenţa cîmpului magnetic exterior, atunci aplicînd teoria perturbaţiei, în aproximaţia termenilor de ordinul al doilea în raport cu $\vec{H}$ rezultă

$$E_n = E_n^{(0)} - H\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle + H^2\frac{e^2}{8mc^2}\sum_k\langle n|\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2|n\rangle -$$

$$- H^2\sum_{n\neq n'}\frac{\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n'\rangle}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}}. \qquad \text{(III.79)}$$

Revenind cu (III.79) în (III.69) rezultă

$$Z = \left[\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{T} + \frac{H}{T}\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle - \frac{H^2}{T}\frac{e^2}{8mc^2}\sum_n\langle n|\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2|n\rangle + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{H^2}{T}\sum_{n\neq n'}\frac{|\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n'\rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}}\right)\right]^N, \quad k_0 = 1, \qquad \text{(III.80)}$$

care, dezvoltată în serie pînă la termenii de ordinul al doilea inclusiv, devine

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{T}}\left\{1 + \frac{H}{T}\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle - \frac{H^2}{T}\left[\frac{e^2}{8mc^2}\sum_k\langle n|\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2|n\rangle - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \sum_{n\neq n'}\frac{|\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} - \frac{1}{2T}\langle n|\hat{M}_n^{(0)}|n\rangle^2\right]\right\}^N. \qquad \text{(III.81)}$$

Din consideraţii de simetrie, termenul

$$\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{T}}\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle = 0;$$

BCU ASI CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

iar suma statistică după ordonarea termenilor se mai poate scrie sub forma

$$Z = (Z^{(0)}) \exp\left\{\frac{H^2}{TZ^{(0)}} \sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{T}} \left[\frac{[\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle^2}{2T} + \sum_{n\neq n'} \frac{|\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n'\rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k \langle n|\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2|n\rangle\right]\right\}^N$$

iar

$$\ln Z = \ln Z^{(0)} + \frac{NH^2}{TZ^{(0)}} \sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{T}} \left[\frac{[\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle^2}{2T} + \sum_{n\neq n'} \frac{|\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n'\rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} - \right.$$

$$\left. - \frac{e^2}{8mc^2} \sum_k \langle n|\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2|n\rangle\right]. \qquad \text{(III.82)}$$

Pe baza relațiilor (III.68) și (III.74) din (III.83)

$$\varkappa = \frac{k_0 T}{H} \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \frac{N}{k_0 TZ^{(0)}} \sum_n \langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n\rangle^2 e^{-\frac{E_n^{(0)}}{k_0 T}} +$$

$$+ \frac{2N}{Z^{(0)}} \sum_{n\neq n'} \frac{|\langle n|\hat{M}_z^{(0)}|n'\rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} e^{-\frac{E_n^{(0)}}{k_0 T}} - \frac{Nc^2}{Z^{(0)}\, 4mc^2} \sum_{n,k} \langle n|\hat{x}_k^2 + \hat{y}_k^2|n\rangle e^{-\frac{E_n^{(0)}}{k_0 T}}, \qquad \text{(III.84)}$$

care este formula lui Langevin—Debye, în care n reprezintă ansamblul a trei numere cuantice n, j, m $(\vec{j} = \vec{l} + \vec{s})$.

Formula se pretează unor transformări pentru aplicații în cazul diferitelor serii ale elementelor de tranziție din sistemul periodic, dar nu mai insistăm asupra acestor detalii.

Relația susceptibilității magnetice (III.84) relevă foarte clar contribuția dependentă de temperatură, termenul Langevin (dată de primul termen) ce exprimă legea lui Curie, termenul paramagnetic Van Vleck — independent de temperatură, determinat de abaterea de la simetria sferică a norului electronic, și contribuția diamagnetică, dată de ultimul termen. Relația este valabilă pentru corpul solid neconductor, pentru că nu conține termenii ce exprimă contribuția în susceptibilitate a energiei electronilor de conducție.

4.1.1. **Teoria generală a paramagnetismului electronilor de conducție.** În metale electronii de conducție fiind distribuiți după energie conform statisticii Fermi—Dirac, $f_0(\mathcal{E}) = \left[e^{\frac{\mathcal{E}-\mu}{T}} + 1\right]^{-1}$ dacă $\mathcal{E}$ este energia unui electron în absența cîmpului magnetic, atunci într-un cîmp de intensitate $H \neq 0$, devine $\mathcal{E} \mp \mu_B H$, iar $N = 2\int N(\mathcal{E}) f_0(\mathcal{E})\, d\mathcal{E}$ este numărul de particule, în care $N(\mathcal{E})$ este densitatea de stări.

Magnetizarea sistemului electronilor de conducție se exprimă prin relația

$$M = (N_+ - N_-)\mu_B, \qquad \text{(III.85)}$$

unde

$$N_+ = \int N(\mathcal{E}) f_0(\mathcal{E} - \mu_B H)\, d\mathcal{E} \text{ și } N_- = \int N(\mathcal{E}) f_0(\mathcal{E} + \mu_B H)\, d\mathcal{E}, \qquad \text{(III.86)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reprezintă numărul electronilor cu spini orientați în sus, respectiv orientați în jos.

Revenind cu (III.86) în (III.85), magnetizarea devine

$$M = \mu_B \int [f_0(\mathcal{E} - \mu_B H) - f_0(\mathcal{E} + \mu_B H)]\, N(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E}. \tag{III.87}$$

Potențialul chimic este dat de numărul total de particule

$$N = \int [f_0(\mathcal{E} - \mu_B H) + f_0(\mathcal{E} + \mu_B H)]\, N(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E}. \tag{III.88}$$

Dezvoltînd în serie de puteri funcția de distribuție în vecinătatea valorii de echilibru f_0, în aproximație de ordinul I rezultă

$$f_0(\mathcal{E} \mp \mu_B H) = f_0(\mathcal{E}) \mp \mu_B H f_0'(\mathcal{E}) + R(H^2). \tag{III.89}$$

Introducînd (III.89) în (III.87) și (III.88) rezultă

$$M = -2\mu_B H \int f_0'(\mathcal{E})\, N(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E} + R(H^2) \tag{III.90}$$

și

$$N = 2 \int f_0(\mathcal{E})\, N(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E} + R(H^2). \tag{III.91}$$

Integrala din (III.90) se poate calcula prin procedeul deja prezentat la căldura specifică și la fenomenele de conducție, sau folosind formula asimptotică

$$-\int_0^\infty N(\mathcal{E}) \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}}\, \mathrm{d}\mathcal{E} = F(\mu) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} C_{2n} (k_0 T)^{2n} \frac{\mathrm{d}^{2n} F(\mu)}{\mathrm{d}\mu^{2n}}, \tag{III.92}$$

unde

$$C_{2n} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s+1}}{S^{2n}}, \quad \left(C_2 = \frac{\pi^2}{12},\ C_4 = \frac{7\pi^2}{720}\right).$$

Pentru $n = 1$, (III.92) devine

$$-\int_0^\infty N(\mathcal{E}) \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}}\, \mathrm{d}\mathcal{E} = N(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_0 T)^2 \frac{\mathrm{d}^2 N(\mu)}{\mathrm{d}\mu^2},$$

iar (III.90)

$$M = 2\mu_B^2 H \left[N(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_0 T)^2 \frac{\mathrm{d}^2 N(\mu)}{\mathrm{d}\mu^2}\right] + R(H^2). \tag{III.93}$$

În prima aproximație, pentru cazul electronilor liberi

$$M = 2\mu_B^2 N(\mu) H \text{ și } \chi_p = M/H = 2\mu_B^2 N(\mu), \tag{III.94}$$

care exprimă susceptibilitatea magnetică Pauli, independentă de temperatură și care se verifică în cazul unor metale cum sînt K și Al.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aproximația de ordinul doi, susceptibilitatea magnetică Pauli depinde patratic de temperatură și se obține substituind în (III.91) potențialul chimic prin

$$\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(k_0T)^2 \frac{1}{N(\mu)} \cdot \frac{dN(\mu)}{d\mu}, \qquad \text{(III.95)}$$

densitatea de stări devenind în urma dezvoltării în serie în jurul valorii μ_0, sub forma

$$N(\mu) = N(\mu_0) - \frac{\pi^2}{6}(k_0T)^2 \frac{1}{N(\mu)} \cdot \left[\frac{dN(\mu)}{d\mu}\right]^2. \qquad \text{(III.96)}$$

Substituind (III.96) în (III.93) se obține

$$M = 2\mu_B^2 HN(\mu) + \frac{\pi^2}{3}\mu_B^2 H\left\{N''(\mu) - \frac{[N'(\mu)]^2}{N(\mu)}\right\}(k_0T)^2, \qquad \text{(III.97)}$$

iar susceptibilitatea magnetică Pauli dependentă de temperatură

$$\chi_p = \frac{M}{H} = 2\mu_B^2 N(\mu) + \frac{\pi^2}{3}\mu_B^2\left\{N''(\mu) - \frac{[N'(\mu)]^2}{N(\mu)}\right\}(k_0T)^2. \qquad \text{(III.98)}$$

Dacă $N''(\mu) > \frac{[N'(\mu)]^2}{N(\mu)}$, susceptibilitatea Pauli crește patratic cu creșterea temperaturii, iar dacă $N''(\mu) < \frac{[N'(\mu)]^2}{N(\mu)}$, scade patratic cu creșterea temperaturii.

Această concluzie teoretică este verificată experimental în cazul molibdenului metalic și în cazul tantalului metalic, așa cum este redat în figura III.4.

4.1.2. Feromagnetismul în aproximația undelor de spin. La problema legăturii atomilor în cristale s-a arătat pe cazul moleculei de hidrogen că interacțiunea de schimb electronic reprezintă cauza ordonării paralele sau antiparalele a momentelor magnetice de spin, în funcție de semnul integralei de schimb $J > 0$ sau $J < 0$, rezultînd starea ordonată feromagnetic sau antiferomagnetic. Energia de schimb este dată de relația (II.43).

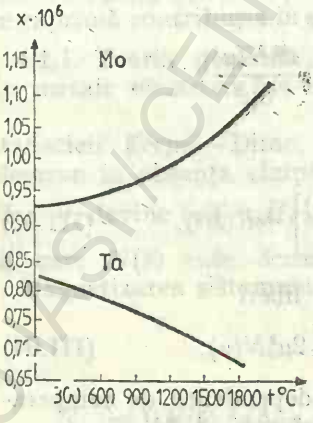


Fig. III.4

Spectrul valorilor posibile ale energiei unui sistem cuantic se determină prin valorile proprii ale hamiltonianului. Pentru un cristal magnetic, hamiltonianul de schimb se exprimă prin operatorii de spin, sub forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i \neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\,\hat{S}_i\,\hat{S}_j, \qquad \text{(III.99)}$$

și încă nu există o metodă generală pentru determinarea tuturor valorilor proprii ale acestui hamiltonian.

În cazul unui cristal feromagnetic, pentru stările apropiate de saturație, cînd numai un număr relativ mic de spini se abat de la ordinea

trict paralelă, deci cînd sistemul este slab excitat, se poate determina aproximativ spectrul energetic. Pentru un număr mare de atomi în cristal spectrul energetic este continuu.

Excitațiile elementare corespunzătoare nivelurilor celor mai scăzute ale cristalului feromagnetic se numesc *unde de spin* sau *magnoni*, iar aproximația în care se calculează spectrul energetic se numește aproximația undelor de spin.

Pentru calculul spectrului energetic în aproximația undelor de spin, hamiltonianul (III.99) se scrie sub forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i \neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\{S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z\}. \qquad \text{(III.100)}$$

Într-un cristal feromagnetic format din N atomi identici caracterizați prin valoarea spinului total S, există întotdeauna o direcție de ușoară magnetizare, notată prin z. În felul acesta este mai comod ca în (III.100) în locul proiecțiilor spinului pe axele de coordonate să se introducă alți trei operatori S_i^+, S_i^- și S_i^z, legați de primii prin relațiile

$$S_i^{\mp} = S_i^x \pm S_i^y, \qquad \text{(III.101)}$$

care verifică relațiile de comutare

$$\begin{aligned} S_j^z\, S_{j'}^+ - S_{j'}^+\, S_j^z &= \delta_{jj'}\, S_j^+, \\ S_j^z\, S_{j'}^- - S_{j'}^-\, S_j^z &= \delta_{jj'}\, S_j^-, \\ S_j^+\, S_{j'}^- - S_{j'}^-\, S_j^+ &= 2\delta_{jj'}\, S_j^z. \end{aligned} \qquad \text{(III.102)}$$

Pentru că în procesul de magnetizare variază numai proiecția S^z, iar valoarea totală a spinului S rămîne constantă din relația pentru pătratul momentului cinetic de spin

$$(S_j^x)^2 + (S_j^y)^2 + (S_j^z)^2 = S(S+1), \qquad \text{(III.103)}$$

în baza relației (III.101) se poate scrie

$$S_j^z = [S(S+1) - S_j^-\, S_j^+]^{1/2}. \qquad \text{(III.104)}$$

Pentru starea slab excitată, S_j^z diferă numai cu puțin de S și (III.104) se poate scrie aproximativ sub forma

$$S_j^z = [S^2 - S - S_j S_j^+]^{1/2} \approx \left[\left(S - \frac{S_j^-\, S_j^+}{2S}\right)^2\right]^{1/2} = S - \frac{S_j^-\, S_j^+}{2S}, \qquad \text{(III.105)}$$

care sugerează introducerea unor noi operatori de forma

$$b_j = \frac{1}{(2S)^{1/2}} S_j^+ \text{ și } b_j^+ = \frac{1}{(2S)^{1/2}} S_j^-, \qquad \text{(III.106)}$$

sau

$$S_j^+ = (2S)^{1/2}\, b_j \text{ și } S_j^- = (2S)^{1/2}\, b_j^+. \qquad \text{(III.107)}$$

Cu ajutorul operatorilor (III.107) relația (III.105) devine

$$S_j^z = S - b_j^+\, b_j, \qquad \text{(III.108)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar ultima din relaţiile de comutare (III.102) ia forma

$$b_j\, b_{j'}^{+} - b_{j'}^{+}\, b_j = \delta_{jj'} - \frac{b_j^{+}\, b_j}{S}\,\delta_{jj'}, \tag{III.109}$$

care pentru stări slab excitate capătă un caracter bozonic

$$b_j\, b_{j'}^{+} - b_{j'}^{+}\, b_j = \delta_{jj'}, \tag{III.110}$$

deci se schimbă statistica şi caracterul particulelor.

În felul acesta, pentru starea feromagnetică a cristalului apropiată de saturaţie, operatorii de spin se pot exprima în mod aproximativ prin operatori bozonici. Valorile proprii ale operatorului $b_j^{+}\, b_j$ reprezintă numere întregi 0, 1, 2, ... şi deci produsul celor doi operatori are sensul „abaterii spinului" de la ordinea strict paralelă în nodul j, adică abaterea lui S^z faţă de S, care evident diferă prin numere întregi.

În felul acesta hamiltonianul (III.100) în aproximaţia unei constante aditive S^2, pe baza relaţiei (III.101) şi (III.108) se scrie sub forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i\neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\,\{S_i^{+}\, S_j^{-} + S_i^{z}\, S_j^{z}\} = -\sum_{i\neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\,\{2S\, b_i^{+}\, b_j +$$

$$+ (S - b_i^{+}\, b_i)(S - b_j^{+}\, b_j)\} = -2S\sum_{i\neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\,\{b_i^{+}\, b_j - b_i^{+}\, b_i + b_j^{+}\, b_j\, b_i^{+}\, b_i\} \tag{III.111}$$

care nu are o formă diagonală, iar termenul $b_j^{+}\, b_j\, b_i^{+}\, b_i$ se ia zero, pentru starea slab excitată.

Pentru diagonalizarea hamiltonianului (III.111) se dezvoltă în serie Fourier operatorii bozonici

$$b_j = \frac{1}{N^{1/2}}\sum_k e^{i\vec{k}\vec{R}_j}\, b_k \quad \text{şi} \quad b_j^{+} = \frac{1}{N^{1/2}}\sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_j}\, b_i^{+}. \tag{III.112}$$

Revenind cu (III.112) în (III.111) şi luînd în considerare că stările cuantice rezultate prin aplicarea operatorilor b_k şi b_k^{+} au vectorii de undă $\vec{k}$ şi $\vec{k}'$, corespunzător emisiei şi absorbţiei de cvasiparticule, se obţine

$$\hat{\mathcal{H}} = -2S\sum_{i\neq j} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\,\frac{1}{N}\left[\sum_{kk'} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}\, b_k^{+}\, e^{i\vec{k}'\vec{R}_j}\, b_k - \sum_{k,\,k'} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}\, e^{i\vec{k}'\vec{R}_i}\, b_k^{+}\, b_k\right],$$

în care înlocuind $\vec{R}_i - \vec{R}_j = \vec{R}$, adică $\vec{R}_j = \vec{R}_i - \vec{R}$ se obţine

$$\hat{\mathcal{H}} = -2S\sum_R J(\vec{R})\,\frac{1}{N}\left[\sum_{kk'} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}\, e^{i\vec{k}'\vec{R}_i}\, e^{-i\vec{k}'\vec{R}}\, b_k^{+}\, b_k - \sum_{kk'} e^{-i\vec{k}\vec{R}_i}\, e^{i\vec{k}'\vec{R}_i}\, b_k^{+}\, b_k\right] =$$

$$= -2S\sum_{kk'} b_k^{+}\, b_k\,\frac{1}{N}\sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i}\sum_R J(\vec{R})\left(e^{-i\vec{k}'\vec{R}} - 1\right) =$$

$$= 2S\sum_{kk'} b_k^{+}\, b_k\,\frac{1}{N}\, e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i}\sum_R J(\vec{R})\left(1 - e^{i\vec{k}\vec{R}}\right), \quad \vec{k}' = -\vec{k}. \tag{III.113}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucît $\frac{1}{N}\sum_i e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{R}_i} = \delta(\vec{k}' - \vec{k})$, însumarea după $\vec{k}'$ cade, şi

$$\hat{\mathcal{H}} = 2S \sum_k b_k^+ b_k \sum_R J(\vec{R}) (1 - e^{i\vec{k}\vec{R}}), \qquad \text{(III.114)}$$

în care notînd prin

$$\mathcal{E}_k = 2S \sum_R J(\vec{R}) (1 - e^{i\vec{k}\vec{R}}), \qquad \text{(III.115)}$$

final rezultă

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \mathcal{E}_k b_k^+ b_k. \qquad \text{(III.116)}$$

scris sub formă diagonală.

Valorile proprii ale operatorilor $b_k^+ b_k$ sînt numere întregi $n_k = 0; 1; 2; 3; \ldots$, şi deci valorile proprii ale hamiltonianului (III.116) sînt

$$E \ldots n_k \ldots = \sum_k \mathcal{E}_k n_k. \qquad \text{(III.117)}$$

Spectrul energetic al cristalului feromagnetic este echivalent cu spectrul energetic al unui gaz ideal Boze de cvasiparticule cu energia $\mathcal{E}_k$ (III.115). Aceste cvasiparticule se numesc *magnoni* sau *unde de spin*.

În scrierea hamiltonianului (III.111) s-a neglijat termenul sub forma produsului de patru operatori $b_i^+ b_i b_j b_j^+$, care descrie interacţiunea dintre cvasiparticule sau dintre undele de spin, ca fiind mic, prin faptul că s-a luat în considerare starea slab excitată. Cu creşterea temperaturii numărul excitărilor elementare creşte şi interacţiunea devine importantă.

Caracterul concret al interacţiunii spinilor în cristal este descris de legea de dispersie a undelor de spin (III.115). Din legea de dispersie rezultă faptul că $\mathcal{E}_k$ este o funcţie periodică în cristal.

Starea fundamentală a cristalului feromagnetic este descrisă de funcţia de undă $\psi_j = b_j|0\rangle$, denumită funcţie de undă a „stării de vid", (fără unde de spin). Starea cristalului feromagnetic cu o singură undă de spin, caracterizată prin vectorul de undă $\vec{k}$, este descrisă de funcţia de undă $\psi_k = b_k^+|0\rangle$.

Perturbaţia de spin se propagă în întreg cristalul sub forma undei de spin, de a cărei mişcare este legat cvasiimpulsul $\hbar\vec{k}$ şi energia $\mathcal{E}_k$.

Legea de dispersie (III.115) depinde de simetria cristalului şi de caracterul variaţiei integralei de schimb $J(\vec{R})$ cu distanţa. În cele mai multe cazuri $J(\vec{R})$ scade rapid cu distanţa, fiind esenţială numai pentru vecinii din prima sferă de coordinaţie.

În felul acesta, pentru o reţea cubică simplă, calculînd suma după $\vec{R}$ în (III.115) rezultă

$$\mathcal{E}_k = 2SJ \sum_{n=1}^{6} (1 - e^{ika}) = 2SJ\,[3 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a) - \cos(k_z a)], \qquad \text{(III.118)}$$

care pentru valori mici ale vectorului de undă $\vec{k}$, dezvoltînd cosinusul în serie și limitîndu-ne la primii termeni diferiți de zero se obține

$$\mathcal{E}_k \approx 2SJ\, a^2 k^2. \tag{III.119}$$

Teoria undelor de spin descrie corect dependența de temperatură a magnetizării spontane în substanțele feromagnetice la temperaturi $T < 0{,}5\ T_c$.

Magnetizarea spontană a cristalului feromagnetic format din N atomi este

$$M = Ng\mu_B \langle S^z \rangle, \tag{III.120}$$

unde g este factorul Landé, $\langle S^z \rangle$ valoarea meide a proiecției spinului la o temperatură dată. Astfel dependența de temperatură a magnetizării spontane este descrisă prin $\langle S^z \rangle$.

La temperaturi joase $\langle S^z \rangle$ se poate calcula în aproximația undelor de spin dacă se folosește (III.108) în care dezvoltînd în serie Fourier operatorii bozonici și luînd valoarea medie, rezultă

$$\langle S^z \rangle = S - \frac{1}{N} \sum_k n_k,\ n_k \equiv \langle b_k^+ b_k \rangle \tag{III.121}$$

Relația de dispersie (III.115) este mai comod să fie scrisă sub forma

$$\mathcal{E}_k = 2S\,[J(0) - J(k)],\quad J(k) = \sum_R J(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}}. \tag{III.122}$$

La temperaturi joase, în suma după $\vec{k}$ în (III.121) contribuția principală o au undele de spin cu $\vec{k}$ mic, unde $\mathcal{E}_k \ll k_0 T$, ceea ce rezultă din funcția de distribuție $n_k = [e^{\mathcal{E}_k/T} - 1]^{-1}$. În calculul sumei după k în (III.121) se poate folosi expresia aproximativă (III.119) pentru valori $\vec{k}$ mici, iar însumarea se poate înlocui prin integrală conform relației (I.22) și astfel

$$\langle S^z \rangle = S - \frac{V}{N} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}}{\exp\left(\dfrac{2JS\, a^2 k^2}{k_0 T}\right) - 1}. \tag{III.123}$$

Integrala se calculează ușor datorită dependenței de k^2, rezultînd

$$\langle S^z \rangle = S - \zeta(3/2) \left(\frac{k_0 T}{8\pi SJ}\right)^{3/2}, \tag{II.124}$$

care reprezintă legea lui Bloch în $T^{3/2}$, $\zeta(3/2)$ fiind funcția lui Riemann

$$\zeta(p) = \sum_{n=1}^{\infty} p^{-n}. \tag{III.125}$$

La temperaturi mai înalte ($T > 0{,}5\ T_c$) apar abateri mari față de legea $T^{3/2}$, ea devenind complet inaplicabilă în vecinătatea punctului Curie, unde se poate folosi teoria cîmpului molecular. Pentru domeniul intermediar de temperatură se ia în considerare interacția dintre undele de spin, starea nemaifiind slab excitată, produsul celor patru operatori $b_i^+ b_i b_j^+ b_j$ avînd un rol esențial. Totuși în acest model rezultatele cantitative nu sînt în bună concordanță cu datele experimentale.

4.1.3. **Antiferomagnetismul în aproximația cîmpului molecular.** Dacă integrala de schimb $J < 0$, atunci sub o anumită temperatură critică $T < T_N$, denumită temperatură Néel, momentele magnetice de spin se ordonează spontan antiparalel, rezultînd starea ordonată antiferomagnetic a cristalului. Peste temperatura Néel sistemul trece în stare paramagnetică, iar susceptibilitatea magnetică urmează legea Curie—Weiss, avînd temperatura Curie paramagnetică negativă.

După Néel, cristalul antiferomagnetic în starea fundamentală, la $T = 0$ K, se poate considera ca fiind format din două subrețele magnetizate, spontan la saturație, dar în sens opus. Modelul antiferomagnetic cu subrețele a fost confirmat ulterior prin difracție de neutroni. Fie A și B două subrețele magnetizate la saturație într-un cristal cu celulă cubică simplă. Utilizînd metoda cîmpului molecular a lui Weiss, trebuiesc două cîmpuri moleculare efective $\vec{H}_{e_A}$ și $\vec{H}_{e_B}$ ce acționează în subrețele. Aproximația cîmpului efectiv constă în faptul că se consideră un singur ion magnetogen și toate interacțiunile lui cu restul cristalului se înlocuiesc cu acțiunea cîmpului efectiv. Așadar,

$$\vec{H}_e = \gamma \vec{M}, \tag{III.126}$$

unde $\vec{M}$ este momentul magnetic al probei, iar γ constanta cîmpului molecular a lui Weiss. Dezvoltînd raționamentul cîmpului molecular a lui Weiss se introduc noțiuni cuantice. Astfel momentul magnetic atomic se introduce ca operator

$$\hat{\mu} = g\mu_B \hat{S}, \tag{III.127}$$

iar hamiltonianul sistemului în interacție de schimb între doi vecini apropiați sub forma

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = -2\sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j = -2J\hat{S}_i \sum_{j=1}^{z} \hat{S}_j, \tag{III.128}$$

însumarea făcîndu-se după vecinii apropiați ionului i. Indicii i și j ce afectează integrala de schimb au fost omiși pentru că se consideră numai un singur tip de interacțiune.

Hamiltonianul (III.128) se mai poate scrie și sub forma

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = -g\mu_B \hat{S}_i \vec{H}_e. \tag{III.129}$$

Din (III.128) și (III.129) se poate obține expresia cîmpului efectiv

$$\vec{H}_e = \frac{2J}{g\mu_B} \sum_{j=1}^{z} \hat{S}_j. \tag{III.130}$$

În a doua aproximație se înlocuiește operatorul $\hat{S}_j$ prin valoarea sa medie $\langle \hat{S}_j \rangle$ și atunci magnetizarea are expresia

$$\vec{M} = Ng\mu_B \langle \hat{S}_j \rangle. \tag{III.131}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ

Comparînd (III.131) cu (III.126) rezultă expresia constantei cîmpului molecular

$$\gamma = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} \tag{III.132}$$

şi astfel cîmpurile efective ale subreţelelor au forma

$$H_{e_A} = \frac{2zJ}{N/2\, g^2\mu_B^2}\, \vec{M}_B = 2\gamma\, \vec{M}_B, \tag{III.133}$$

şi

$$H_{e_B} = \frac{2zJ}{N/2g^2\mu_B^2}\, \vec{M}_A = 2\gamma \vec{M}_A \tag{III.134}$$

Cîmpurile totale ce acţionează asupra atomilor în A şi B se scriu sub forma

$$\vec{H}_A = \vec{H}_0 + 2\gamma \vec{M}_B \tag{III.135}$$

şi

$$\vec{H}_B = \vec{H}_0 + 2\gamma \vec{M}_A, \tag{III.136}$$

unde $\vec{H}_0$ este intensitatea cîmpului magnetic exterior aplicat.

Alegînd axa privilegiată ζ după direcţia cîmpului $\vec{H}_0$ şi neglijînd efectele de anizotropie $\vec{M} \parallel \vec{H}_e \parallel \zeta$, iar hamiltonianul (III.129) sub forma

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = -\, g\mu_B\, \hat{S}_\zeta\, \vec{H}_e, \tag{III.137}$$

are valorile proprii

$$E = -\, g\mu_B\, mH_0, \quad m = S,\ S-1,\ \ldots,\ -S. \tag{III.138}$$

În aceste condiţii suma statistică

$$Z = \sum_{m=-S}^{S} e^{\frac{g\mu_B m H_0}{k_0 T}} \tag{III.139}$$

este comod a fi exprimată sub forma

$$Z = \sum_{m=-S}^{S} e^{\frac{mx}{S}} = \frac{\mathrm{Sh}\left(\dfrac{2S+1}{2S}\, x\right)}{\mathrm{Sh}\left(\dfrac{1}{2S}\, x\right)}, \quad \text{cu } \frac{g\mu_B SH_0}{k_0 T} = x. \tag{III.140}$$

Momentul magnetic al subreţelei se exprimă sub forma

$$M = \frac{N}{2}\langle \mu_{S_\zeta} \rangle = \frac{N}{2}\, g\mu_B \langle S_\zeta \rangle = Ng\mu_B \frac{Sp\left[S_\zeta\, e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_0 T}}\right]}{Z(x)} = \frac{\dfrac{N}{2}\, g\mu_B \sum\limits_{-S}^{S} m\, e^{-\frac{mx}{S}}}{Z(x)}, \tag{III.141}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau mai simplu

$$M = \frac{N}{2} g\mu_B S B_s(x) = \frac{N}{2} g\mu_B S B_s(hS), \quad h = \frac{g\mu_B H}{k_0 T}, \qquad \text{(III.142)}$$

unde $B_s(x)$ este funcţia lui Brillouin.

Introducînd magnetizarea redusă

$$\sigma = \frac{2M}{Ng\mu_B S} = B_s(hS),$$

expresiile (III.135) şi (III.136) se mai scriu:

$$\sigma_A = B_s(h_A S) \text{ şi } \sigma_B = B_s(h_B S), \qquad \text{(III.143)}$$

Rezolvarea ecuaţiilor (III.143) se face selfconsistent şi în aproximaţia temperaturilor înalte cînd

$$B_s(x) = \frac{S+1}{3S} x.$$

$$M_A = 1/2\, Ng\mu_B S \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{g\mu_B S(H_0 + 2\gamma M_B)}{k_0 T} = \frac{1/2\, C}{T}(H_0 + 2\gamma M_B),$$

şi respectiv

$$M_B = \frac{1/2\, C}{T}(H_0 + 2\gamma M_A). \qquad \text{(III.144)}$$

Magnetizarea totală se obţine însumînd relaţiile (III.144)

$$M = M_A + M_B + \frac{CH_0}{T} + \frac{C\gamma}{T} M, \qquad \text{(III.145)}$$

de unde

$$M = \frac{CH_0}{T - C\gamma}, \qquad \text{(III.146)}$$

sau

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T - C\gamma} \qquad \text{(III.147)}$$

unde

$$C\gamma = \frac{2z JS(S+1)}{3k_0} = \theta = T_c. \qquad \text{(III.148)}$$

Cu alte cuvinte, în domeniul paramagnetic susceptibilitatea urmează legea lui Curie-Weiss, cu $\theta < 0$, pentru $J < 0$, în acord cu datele experimentale.

Pentru determinarea temperaturii critice de tranziţie din faza ordonată în faza dezordonată, în (III.144) se ia $H_0 = 0$ şi se determină condiţiile în care

$$M_A = \frac{C\gamma M_B}{T} \neq 0 \text{ şi } M_B = \frac{C\gamma M_A}{T} \neq 0, \qquad \text{(III.149)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ceea ce se întîmplă cînd

$$\frac{C\gamma}{T} = 1, \text{ adică } M_A = M_B, \tag{III.150}$$

sau

$$\frac{C\gamma}{T} = -1, \text{ adică } M_A = -M_B. \tag{III.151}$$

Prima condiție corespunde unei faze feromagnetice instabile cu temperatura de tranziție $\theta < 0$, pentru $J < 0$, iar a doua condiție (III.151) corespunde cazului de antiferomagnetism cu temperatura de tranziție

$$T_N = -C\gamma = -\theta, \text{ pozitivă.}$$

Dacă în ecuațiile magnetizării reduse (III.143) se ia $H_0 = 0$ atunci ele exprimă magnetizarea spontană în subrețele

$$\sigma_A = B_S\left(\frac{-3S}{S+1} \cdot \frac{\sigma_B}{\tau}\right) \text{ și } \sigma_B = B_S\left(\frac{-3S}{S+1} \cdot \frac{\sigma_A}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{T}{T_N} \tag{III.152}$$

Ecuațiile (III.152) admit soluțiile

$$\sigma_A = -\sigma_B = \sigma, \quad \sigma = B_S\left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{\sigma}{\tau}\right) \tag{III.153}$$

Prin urmare dependența de temperatură a magnetizării spontane în subrețelele magnetice A și B, este aceeași ca și în cazul feromagneticelor $\sigma \sim (T_N - T)^{1/2}$.

4.1.4. **Ferimagnetismul în aproximația cîmpului molecular a lui Néel.** Dacă momentele magnetice ale sistemului magnetic sînt inegale în modul, și orientate antiparalel, se obține structura ferimagnetică sau antiferomagnetismul necompensat. În această categorie intră o serie de compuși oxidici: cum sînt oxizii fierului cu oxizii unor metale de valență superioară valenței doi de forma $MeFe_{12}O_9$ (Me: Ba, Sr, Pb etc) cu structura magnetoplumbitei, sau cu structura perovschitei cu formula $RFeO_3$, cu structura granatului $R_3Fe_5O_{12}$, R fiind un element din seria pămînturilor rare; feritele cu structura gaussmanitei; feritele de calciu și bor cu rețeaua cristalină ortorombică etc. Pe lîngă compușii oxidici, în această categorie mai intră o serie de compuși intermetalici și aliaje. Momentele magnetice se pot ordona coliniar și triunghiular. Datorită necompensării momentelor magnetice sub temperatura critică T_c, au o comportare feromagnetică, iar în domeniul paramagnetic susceptibilitatea magnetică urmează legea lui Néel, de tip hiperbolic

$$1/\chi = 1/\chi_0 + T/C - \sigma/(T - \theta), \tag{III.154}$$

χ_0, σ, θ și C fiind constante, relație ce va fi dedusă din teoria cîmpului molecular.

Dacă λ este numărul ionilor din subrețeaua A și μ numărul ionilor din subrețeaua B, iar M_A respectiv M_B magnetizarea unui ion gram din subrețeaua corespunzătoare, atunci magnetizarea medie pe ion gram de ferită are forma

$$\vec{M} = \lambda\vec{M}_A + \mu\vec{M}_B. \tag{III.155}$$

Magnetizarea feritei apare ca rezultat al interacțiunii de schimb dintre ionii dispuși în cadrul subrețelelor A și B, precum dintre ionii aparținînd diferitelor rețele, astfel trebuie examinate trei tipuri de interacțiune de schimb: $A - A$; $B - B$; și $A - B$.

În aproximația cîmpului molecular asupra fiecărui ion din cele două subrețele acționează cîmpurile moleculare de forma

$$\vec{h}_A = \vec{h}_{AA} + \vec{h}_{AB} = n(\alpha\lambda\vec{M}_A - \mu\vec{M}_B)$$

și

$$\vec{h}_B = \vec{h}_{BB} + \vec{h}_{AB} = n(\beta\mu\vec{M}_B - \lambda\vec{M}_A) \qquad \text{(III.156)}$$

unde n, $n\alpha$ și $n\beta$ reprezintă așa-numiții coeficienți ai cîmpului molecular.

Pentru $T > T_C$, ca și în cazul antiferomagnetismului, magnetizarea fiecărei subrețele respectă legea lui Curie

$$M_A = \frac{C}{T}(H_0 + h_A) \quad \text{și} \quad M_B = \frac{C}{T}(H_0 + h_B), \qquad \text{(III.157)}$$

unde C este constanta Curie.

Eliminînd între ecuațiile (III.155) — (III.157) mărimile M_A, M_B, h_A h_B, rezultă

$$\frac{1}{\chi} = \frac{H_0}{M} = \frac{I^2 - nC(\alpha\lambda + \beta\mu)I + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{C[T - nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta)]} \qquad \text{(III.158)}$$

din care rezultă legea lui Néel (III.154) dacă se notează

$$\frac{1}{\chi_0} = n(2\lambda\mu - \alpha\lambda^2 - \beta\mu^2); \quad \sigma = n^2C\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2$$

și

$$\theta = nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta). \qquad \text{(III.159)}$$

Anulînd numărătorul fracției (III.158) și punînd $T = \theta_p$, se obține

$$\theta_p = \frac{nC}{2}[\alpha\lambda + \beta\mu + \sqrt{(\alpha\lambda - \beta\mu)^2 + 4\lambda\mu}]. \qquad \text{(III.160)}$$

Sub această temperatură apare ordinea magnetică-ferimagnetică a cărei intensitate de magnetizare spontană pe ion-gram este

$$M_s = |\lambda M_{s_A} - \mu M_{s_B}|. \qquad \text{(III.161)}$$

În acest caz, cîmpurile moleculare au același aspect ca mai sus (III.156), numai că apare magnetizarea spontană a subrețelei M_{s_A} și M_{s_B} în loc de M_A și M_B, unde

$$\vec{M}_{s_A} = Mg\mu_B SB_s\left(\frac{gS\mu_B\vec{h}_B}{k_0T}\right)$$

și

$$\vec{M}_{s_B} = Ng\mu_B SB_s\left(\frac{gS\mu_B\vec{h}_B}{k_0T}\right), \quad S = S_{Fe^{3+}}. \qquad \text{(III.162)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (III.161) şi (III.162) se poate determina în principiu dependenţa de temperatură a magnetizării spontane. Curbele $M_s(T)$ sînt funcţii de parametrii α, β, λ sau μ, fapt pentru care la diferite valori ale acestor parametri vor avea forme diferite, aşa cum le-a reprezentat Néel. Ceea ce este important, este faptul că toate aceste rezultate calitative se verifică experimental.

4.1.5. **Magnetizarea structurilor magnetice complexe în aproximaţia undelor de spin.** În cazul structurilor magnetice complexe momentele magnetice avînd mai multe orientări, pot fi considerate ca făcînd parte din mai multe subreţele şi deci este nevoie de tot atîtea axe de cuantificare. Alegerea axelor de cuantificare se face în fiecare nod i al reţelei cristaline, legîndu-se şi un sistem de axe de coordonate local, diferit de cel general al axelor cristalografice. Prin aceasta trebuie transcris operatorul vectorial de spin S_j din sistemul general de coordonate în sistemul local

$$S_j^{\alpha} = \sum_{\beta} m_j^{\alpha\beta} \cdot S_j'^{\beta}, \qquad (\alpha, \beta = x, y, z), \tag{III.163}$$

unde $S_j'^{\beta}$ reprezintă componentele operatorului de spin din nodul j în sistemul local de coordonate, iar $m_j^{\alpha\beta}$ matricea de transformare. Substituind (III.163) în (III.100) rezultă o formă pătratică cu coeficienţii

$$C_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{\eta} m_i'^{\eta\alpha} \cdot m_j'^{\eta\beta} = (\widetilde{m}_i\, m_j)^{\alpha\beta}, \tag{III.164}$$

$\widetilde{m}_i$ fiind matricea transpusă.

Pe baza relaţiei (III.101) forma pătratică a hamiltonianului de schimb devine

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{ij} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)\{A_{ij}^{++} S_i'^{+} S_j'^{+} + A_{ij}^{--} S_i'^{-} S_j'^{-} + A_{ij}^{+-} S_i'^{+} S_j'^{-} + \\ + A_{ij}^{-+} S_i'^{-} S_j'^{+} + A_{ij}^{zz} S_i'^{z} S_j'^{z}\}, \tag{III.165}$$

unde A_{ij} se exprimă prin $C_{ij}^{\alpha\beta}$ sub forma:

$$A_{ij}^{++} = A_{ij}^{*--} = \frac{1}{4}(C_{ij}^{xx} - C_{ij}^{yy} - iC_{ij}^{xy} - iC_{ij}^{yx}),\ A_{ij}^{+-} = A_{ij}^{*-+} = \\ = \frac{1}{4}(C_{ij}^{xx} + C_{ij}^{yy} + iC_{ij}^{xy} - iC_{ij}^{yx});\quad B_{ij}^{zz} = C_{ij}^{zz}. \tag{III.166}$$

Din hamiltonian s-au neglijat termenii de forma $S_i'^{\pm} \cdot S_j'^{z}$ pentru că structura dată la 0 K are minimul energiei.

Transcriind hamiltonianul (III.165)în cuantificarea a II-a pe baza (III.107) şi (III.108), pentru fiecare subreţea în parte şi diagonalizînd hamiltonianul astfel obţinut, se ajunge la spectrul energetic spin-ondulatoriu al structurii magnetice considerate.

În particular, pentru cazul unui antiferomagnet simplu, cu două subreţele magnetice echivalente, nodurile se notează prin i_1 şi respectiv i_2. În prima subreţea toate sistemele de coordonate locale sînt echivalente cu cele de bază (raportate la axele cristalografice) şi deci $m_{i_1}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$. În a doua subreţea sistemele de coordonate locale de asemenea sînt echivalente între ele şi

cu sistemul în care axa z are orientarea opusă sistemului de bază. Între sistemele de coordonate ale celor două subrețele există deci relațiile

$$x_1 = x_2; \qquad y_1 = -y_2; \qquad z_1 = -z_2, \tag{III.167}$$

iar matricele de transformare au: m_1 elementele pe diagonală egale cu unitatea, iar m_2 primul element $+1$ și celelalte două -1, elementele nediagonale fiind nule, așa cum se vede din (III.167).

În acest caz hamiltonianul (III.165) devine

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} = &-\sum_{i_1, i_2} J(\vec{R}_{i_1} - \vec{R}_{i_2}) \left[S'^{+}_{i_1} S'^{+}_{i_2} + S'^{-}_{i_1} S'^{-}_{i_2} + 2S'^{z}_{i_1} S'^{z}_{i_2}\right] - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i_1, i'_1} J(\vec{R}_{i_1} - \vec{R}_{i'_1}) \left[S'^{+}_{i_1} S'^{+}_{i_1} + S'^{-}_{i_1} S'^{-}_{i_1} + 2S'^{z}_{i_1} S'^{z}_{i'_1}\right] - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i_2, i'_2} J(\vec{R}_{i_2} - \vec{R}_{i'_2}) \left[S'^{+}_{i_2} S'^{+}_{i'_2} + S'^{-}_{i_2} S'^{-}_{i'_2} + 2S'^{z}_{i_2} S'^{z}_{i'_2}\right].\end{aligned} \tag{III.168}$$

Primul termen din hamiltonian reprezintă interacția de schimb dintre ionii situați în cele două subrețele, iar ultimii doi termeni interacția de schimb dintre ionii situați în cadrul subrețelelor. Întrucît este esențială pentru cazul antiferomagnetismului interacția de schimb dintre cele două subrețele, care sînt și mai apropiate, ultimii doi termeni se pot neglija. Scriind hamiltonianul rămas în cuantificarea a doua cu ajutorul relațiilor (III.107) și (III.108) și aplicînd transformatele Fourier (III.112) se obține

$$\mathcal{H} = 2SJz \sum_k \{b_k^+ b_k + C_k^+ C_k + \varphi_k (b_k C_k + b_k^+ C_k^+)\}, \tag{III.169}$$

unde z este numărul de coordinație, J integrala de schimb, iar

$$\varphi_z = \frac{1}{z} \sum_{R=1}^{z} e^{i\vec{k}\vec{R}}. \tag{III.170}$$

Hamiltonianul (III.169) este nediagonal, dar poate fi diagonalizat prin aplicarea transformărilor canonice

$$b_k = u_k a_{1k} + v_k a_{2k}^+; \quad c_k = v_k a_{1k}^+ + u_k a_{2k}, \tag{III.171}$$

coeficienții u_k și v_k trebuind să verifice condițiile

$$\varphi_k (u_k^2 + v_k^2) + 2u_k v_k = 0; \quad u_k^2 - v_k^2 = 1. \tag{III.172}$$

În felul acesta

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k \left[\mathcal{E}_k^{(1)} a_{1k}^+ a_{1k} + \mathcal{E}_k^{(2)} a_{2k}^+ a_{2k}\right] + \text{const.} \tag{III.173}$$

unde

$$\mathcal{E}_k^{(1)} = \mathcal{E}_k^{(2)} = 2SJ (1 - \varphi_k^2)^{1/2} \tag{III.174}$$

reprezintă energia undelor de spin, rezultînd două ramuri degenerate ale spectrului energetic. Pentru o rețea cubică simplă legea de dispersie la valori mici ale vectorului de undă k este liniară

$$\mathcal{E}_k^{(1)} = \mathcal{E}_k^{(2)} \approx 2S \sqrt{2z}\, J\, ak. \tag{III.175}$$

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Spectrul energetic în aproximația undelor de spin pentru un ferimagnetic cu două subrețele și momente necompensate, de spin S_1 și S_2 are forma

$$\mathcal{E}_k^{(1,2)} = zJ\,|S_1 - S_2| \pm \sqrt{(S_1 + S_2)^2 - 4S_1 S_2 \varphi_k^2} \qquad \text{(III.176)}$$

cu două ramuri; una acustică și alta optică. Pentru ramura acustică în cazul $ak \ll 1$, se obține legea de dispersie

$$\mathcal{E}_k^{(1)} = \frac{4S_1 S_2}{|S_1 - S_2|} Ja^2 k^2, \quad S_{ef} = \frac{2S_1 S_2}{|S_1 - S_2|}. \qquad \text{(III.177)}$$

Din cele de mai sus rezultă că numărul ramurilor spectrului energetic în aproximația undelor de spin este egal cu numărul subrețelelor magnetice, chiar și pentru structurile magnetice cu configurații de spin complexe, una dintre ramuri fiind însă ramura acustică, iar restul optice.

În structurile magnetice spirale, modelul subrețelelor magnetice este inaplicabil, numărul lor tinzînd la infinit. Astfel reperul de bază se alege în concordanță cu structura spiralei. Axa z se ia paralelă cu axa spiralei, iar axele x și y într-un plan perpendicular pe ea, dar în planul de bază al cristalului sau spiralei. Reperul local în nodul i al rețelei se ia astfel ca axa z_i' să fie orientată după vectorul spinului i, axa x_i' pe direcția axei z, iar axa y_i' situată în planul bazal. În felul acesta între operatorii de spin în cele două sisteme de referință există relațiile

$$S_i^x = S_i'^z \cos\theta_i - S_i'^y \sin\theta_i\,; \; S_i^y = S_i'^z \sin\theta_i + S_i'^y \cos\theta_i\,; \; S_i^z = S_i'^x, \qquad \text{(III.178)}$$

θ_i fiind unghiul format de spinul inițial și spinul din nodul i, exprimat prin vectorul $\vec{k}_0$ al spiralei sub forma

$$\theta_i = (\vec{k}_0\,\vec{R}_i). \qquad \text{(III.179)}$$

Transcriind operatorii de spin locali prin operatorii bosonici, după procedeul deja descris, și luînd transformatele Fourier ale operatorilor bosonici, hamiltonianul de schimb al structurii helicoidale devine

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k [A_k b_k^+ b_k + 1/2 B_k (b_k b_{-k} + b_k^+ b_{-k}^+)], \qquad \text{(III.180)}$$

unde

$$A_k = S'\left[2J(\vec{k}_0) - J(\vec{k}) - \frac{J(\vec{k}_0 - \vec{k}) + J(\vec{k}_0 - \vec{k})}{2}\right],$$

$$B_k = S\left[\frac{J(k_0 + \vec{k}) + J(\vec{k}_0 - \vec{k})}{2} - J(\vec{k})\right],$$

$$J(\vec{k}) = \sum_R J(\vec{R})\, e^{i\vec{k}\vec{R}}. \qquad \text{(III.181)}$$

Diagonalizarea acestui hamiltonian se face aplicînd transformările canonice

$$b_k = u_k a_k - v_k a_{-k}^+\,; \quad b_k^+ = u_k a_k^+ - v_k a_{-k} \qquad \text{(III.182)}$$

coeficienții u_k și v_k fiind supuși condițiilor

$$2A_k u_k v_k = B_k(u_k^2 + v_k^2)\,; \quad u_k^2 - v_k^2 = 1. \qquad \text{(III.183)}$$

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR

Prin aceasta hamiltonianul (III.180) diagonalizat are forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{E}_k \, a_k^+ \, a_k + \text{const.}, \tag{III.184}$$

unde spectrul energetic

$$\mathcal{E}_k = \sqrt{A_k^2 - B_k^2}, \tag{III.185}$$

sau, explicit, pe baza (III.181)

$$\mathcal{E}_k = 2S \left\{ [J(\vec{k}_0) - j(\vec{k})] \left[J(\vec{k}_0) - \frac{J(\vec{k}_0 - \vec{k}) + J(\vec{k}_0 - \vec{k})}{2} \right] \right\}^{1/2} \tag{III.186}$$

În această expresie $J(\vec{k}_0) > J(\vec{k})$ pentru că la $\vec{k} = \vec{k}_0$ $J(\vec{k})$ are valoarea maximă şi atunci rezultă imediat că $\mathcal{E}_{k=0} = 0$. Adică unica ramură a spectrului în acest caz este ramura acustică. Faţă de structurile coliniare, prin faptul că $\mathcal{E}_{k=k_0} = 0$, excitarea undei de spin cu $\vec{k} = \vec{k}_0$ nu necesită energie, ea există şi la zero absolut.

Undele de spin au fost introduse şi în sistemele paramagnetice, fiind cunoscute sub denumirea de *paramagnoni*, mai întîi prevăzute teoretic de Silin şi apoi descoperite experimental.

5. SUPRACONDUCTIBILITATEA

Unul dintre cele mai interesante fenomene din fizică, supraconductibilitatea, descoperită de către Kamerling Onnes la Leiden în 1911, constă în scăderea la zero a rezistivităţii electrice în curent continuu sub o anumită temperatură, T_c, denumită temperatură critică. Aceasta reprezintă o tranziţie de fază, din stare conductoare normală în stare supraconductoare, aşa cum se poate vedea în figura III.5, unde s-a redat pentru comparaţie, dependenţa de temperatură a rezistivităţii electrice, a unui metal normal cu defecte şi impurităţi, faţă de un cristal ideal, alături de un supraconductor. Fenomenul de supraconductibilitate a fost descoperit într-o serie de metale pure ca Be, Al, Ti, Vn, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Cd, In, Sn, La, Ta, W, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, U, precum şi într-o serie de aliaje semiconductoare, compuşi intermetalici ca Ta—Nb, Pb—Bi, 3Nb—Zr, Nb_3Sn V_3Si etc. Temperatura critică cea mai ridicată dintre metale o are niobiul pur, $T_c = 9{,}3$ K, iar dintre compuşii intermetalici compusul Nb_3Sn cu $T_c = 18{,}5$ K. Pînă în prezent în combinaţii de compuşi intermetalici s-a ajuns la o temperatură critică de peste 21 K, iar în unii compuşi chimici s-a ajuns la temperatura camerei, dar aici datele mai trebuiesc verificate.

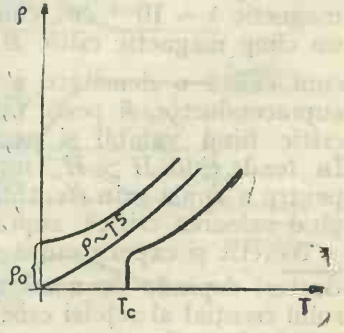


Fig. III.5

5.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A STĂRII SUPRACONDUCTOARE

Efectul supraconductor este un fenomen cooperativ în sistemul electronilor de conducție care se grupează în două categorii — electronii supraconductori și electronii normali de conducție. Electronii supraconductori sînt mai ordonați decît electronii normali de conducție. Tranziția din fază normală în fază supraconductoare are loc la nivelul sistemului electronilor de conducție fără a determina modificări în structura rețelei cristaline și reprezintă o tranziție de tipul ordine-dezordine. Prin urmare este o tranziție de fază de speța a doua caracterizată prin discontinuitatea derivatelor de ordinul al doilea ale potențialelor termodinamice la temperatura critică de tranziție.

Pentru ca un element chimic și în general un sistem compus să fie supraconductor, după Mattias, trebuie să îndeplinească anumite condiții: să aibă între $2 \div 8$ electroni de valență pe atom sau să fie compus din asemenea elemente; să aibă volumul atomic mic, pentru că volumul atomic mare nu favorizează supraconductibilitatea; să nu fie feromagnetic pentru că substanțele feromagnetice nu sînt supraconductoare.

Dacă printr-un supraconductor se trece curent electric continuu atunci $\rho = 0$, în timp ce pentru un curent electric alternativ $\rho \neq 0$. Explicația constă în faptul că în curent alternativ apare un cîmp electric și o anumită disipare de putere care determină $\rho \neq 0$. În supraconductor electronii de conducție se pot împrăștia și determină apariția rezistenței, la fel ca în metalele normale. Numărul electronilor supraconductori scade cu creșterea temperaturii pe măsură ce se apropie de temperatura critică. În curent continuu purtătorii de curent sînt numai electronii „supraconductori". Curentul fiind constant, în supraconductor nu apare cîmp electric, pentru că în caz contrar electronii „supraconductori" s-ar accelera și curentul ar crește nelimitat. În absența cîmpului electronii normali nu sînt puși în mișcare ordonată și deci este absent curentul lor. În curent alternativ curentul supraconductor rămîne în urma cîmpului din cauza inerției mari a electronilor „supraconductori", cu alte cuvinte ei posedă autoinducție și în felul acesta apare cîmpul electric și o parte din curent va fi transportat de electronii normali și deci apare rezistența internă.

Supraconductorul posedă un diamagnetism ideal, $\vec{B} = 0$, datorită curenților superficiali care anulează fluxul magnetic în interiorul supraconductorului.

În supraconductori există totuși o adîncime de pătrundere a cîmpului magnetic $\lambda \sim 10^{-5}$ cm, cunoscută sub denumirea de efect pelicular. Există un cîmp magnetic critic H_c la care dispare starea supraconductoare, precum există o densitate a curentului electric critic $\vec{j}_c$ suportat de către supraconductor și peste care starea supraconductoare dispare, caracterul critic fiind valabil și pentru densitatea curenților circulari superficiali. În fond, cînd $H > H_c$, intensitatea curenților circulari superficiali crește pentru a anula prin efect diamagnetic inducția magnetică în probă și atingînd valoarea critică, supraconductorul trece în stare normală.

Teoretic și experimental s-a stabilit că temperatura critică în supraconductori depinde de masa izotopică a probei, $T_c \sim M_{iz}^{-1/2}$, ceea ce relevă rolul esențial al rețelei cristaline în efectul de supraconductibilitate. În același mod s-a demonstrat existența benzii interzise, Δ, în supraconductori,

legată de gazul Fermi și nu de rețeaua cristalină ca în semiconductori și izolatori. În felul acesta se poate reprezenta și supraconductorul printr-un model zonal. În stările excitate peste banda interzisă electronii se comportă ca electroni normali de conducție. În cîmp de radio-frecvență electronii normali produc rezistență, iar în cîmp continuu fiind scurtcircuitați de către electronii supraconductori, $\rho = 0$. La zero absolut nu există electroni peste banda interzisă. Lărgimea benzii interzise este de obicei $2\Delta \sim 10^{-4}$eV.

5.1.1. **Lungimea de coerență și clasificarea supraconductorilor.** Înafară de lungimea de pătrundere a cîmpului magnetic în supraconductori, denumită și lungime Landau, în supraconductori mai există o lungime de o importanță la fel de mare, denumită lungime de coerență ξ, introdusă de Pippard. Lungimea de coerență este o măsură a distanței de-a lungul căreia lărgimea benzii interzise, sau parametrul benzii interzise nu poate varia puternic într-un cîmp magnetic variabil. În alți termeni, electronii supraconductori, sînt mai ordonați decît electronii normali, gradul de ordonare fiind considerat identic cu densitatea lor n_s. Densitatea electronilor n_s nu se modifică rapid cu poziția ci numai la distanța care pentru supraconductorii puri este de ordinul 10^{-4} cm. Lungimea de coerență pentru supraconductorii impurificați este mai mică $\xi < \xi_0$, și scade cu gradul de impurificare, ajungînd să fie egală cu parcursul liber mijlociu $\langle\lambda\rangle$ al electronilor. Lungimea de coerență este o mărime caracteristică fundamentală pentru supraconductori. Cu ajutorul ei se poate explica starea intermediară a supraconductorului în cîmp magnetic critic.

Folosind noțiunea de coerență se poate face o clasificare a supraconductorilor și se poate explica în mod simplu originea energiei libere la interfața fază normală — faza supraconductoare, stare care apare numai în prezența cîmpului exterior de intensitate H_c. La interfață nu există o tranziție bruscă, pentru că fluxul magnetic pătrunde în interiorul supraconductorului numai pînă la adîncimea λ. În acord cu lungimea de coerență în supraconductor, numărul electronilor supraconductori, n_s, crește încet pînă la distanța egală cu ξ, așa cum este arătat în fig. III.6.

Dacă interfața dintre faze este stabilă, atunci electronii normali și supraconductorii sînt în echilibru, adică densitatea lor de energie liberă, f, este aceeași (linia groasă pe diagramă). Față de energia liberă a stării normale, energia fazei supraconductoare se modifică (scade) datorită creșterii densității n_s, cu valoarea $f_n - f_s$. Datorită magnetizării fazei supraconductoare, care distruge fluxul magnetic în supraconductor, apare o contribuție pozitivă la densitatea de energie liberă $1/2\mu_B H_c^2$. La echilibru

$$1/2\ \mu_B H_c^2 = f_n - f_s$$

și în interiorul fazei supraconductoare cele două contribuții se anihilează și densitatea de energie este aceeași ca și în faza normală adiacentă.

Cum la interfață gradul de ordonare al electronilor supraconductori

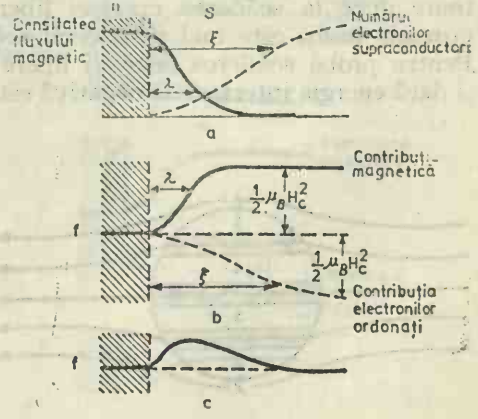


Fig. III.6

crește pînă la lungimea de coerență ξ, energia liberă corelată scade la aceeași distanță, așa cum se vede în figură. Pe de altă parte, contribuția magnetică la energia liberă crește pînă la distanța λ. Dar pentru că $\xi > \lambda$, cele două contribuții dau o rezultantă pozitivă a energiei interfaciale, de valoarea $1/2\mu_B H_c^2(\xi - \lambda)$.

Cu ajutorul lungimii de coerență, care după cît se vede este de o importanță fundamentală în fenomenul de supraconductibilitate, se poate face distincția și clasificarea supraconductorilor de speța I, respectiv de speța a II-a. Dar mai întîi să examinăm procesul tranziției din fază supraconductoare în fază normală. Din cele spuse mai sus, rezultă că atunci cînd cîmpul magnetic aplicat $H_a = H_c'$ devine egal cu $(1 - n)H_c$, n — fiind factorul de demagnetizare, o sferă supraconductoare trebuie să treacă în stare normală, adică la cîmpul la care $H_i = H_c$, H_i fiind cîmpul intern. Presupunînd că pentru acest cîmp sfera se împarte în straturi normale și supraconductoare, așa cum este redat în figura III.7, dacă energia liberă a unei asemenea configurații este mai mică decît energia liberă a celor două faze, atunci sistemul va fi în echilibru cînd $H_c' < H_a < H_c$, după cum rezultă din calculul energetic. O asemenea stare se numește stare intermediară și este caracteristică pentru un supraconductor de speța I cu $\xi > \lambda$. În realitate, separarea supraconductorului în fază normală și supraconductoare apare mult mai complexă, iar structura ei este redată în figura III.8 pentru un disc din aluminiu de grosimea 0,47 cm, în cîmp magnetic perpendicular pe suprafața lui de intensitate $H = 0{,}65\ H_c$.

Inițial supraconductorii de speța a doua s-au definit ca supraconductori cu impurități, sau ca un efect direct a impurităților. Ulterior s-a stabilit că există și metale pure de speța a doua ca Nb, V și Tc, ceea ce relevă insuficiența definiției.

Pentru un supraconductor de speța întîi este caracteristic efectul Meissner. Prezența diamagnetismului ideal este legată de existența energiei interfaciale pozitive. Dacă în supraconductor apare o regiune normală, atunci energia liberă trebuie să crească atît pe seama regiunii normale, cît și pe seama interfeței. Apariția regiunii normale este energetic nefavorabilă și supraconductorul de speța întîi în cîmp magnetic exterior $H < H_c$ rămîne complet supraconductor.

Dacă energia interfacială este negativă, adică se degajă energie prin formarea graniței, atunci formarea regiunii normale în faza supraconductoare duce la scăderea energiei libere, dacă creșterea ei, legată de faza normală însăși este mai mică decît scăderea pe seama energiei interfaciale. Pentru probă scăderea energiei libere totale este energetic mai favorabilă și dacă energia interfacială negativă este suficient de mare, se poate aștepta

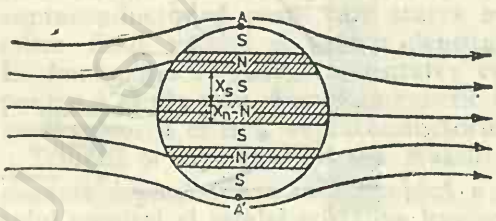


Fig. III.7

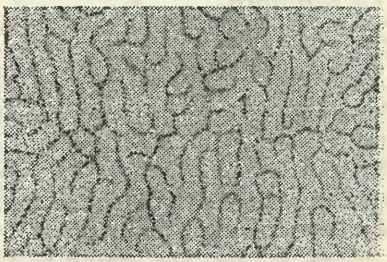


Fig. III.8

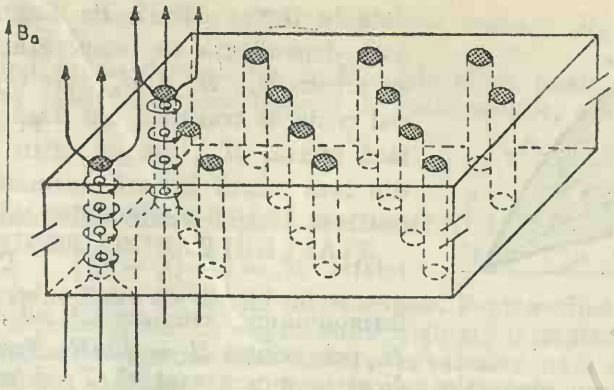


Fig. III.9

ca în probă prin cuplarea unui cîmp magnetic să apară un număr mare de regiuni normale, care tind să ducă energia liberă la valoarea ei minimă. În felul acesta proba se împarte într-un mare număr de regiuni mărunte, normale și supraconductoare cu interfața paralelă la direcția cîmpului magnetic aplicat; o asemenea configurație asigurînd aria maximă a interfeței față de volumul materialului normal. Această stare se numește *stare mixtă* și modelul ei este redat în figura III.9. O asemenea structură periodică se numește structură de turbioni, sau de fluxoni, sau cum mai este cunoscută, de vortexuri. În figura III.10 pe o probă din aliaj de Pb + + 6,3% at. In, este redată microfotografia structurii de vortexuri la o mărire de 8300 ori, pe suprafața probei fiind întinsă o suspensie coloidală de fier.

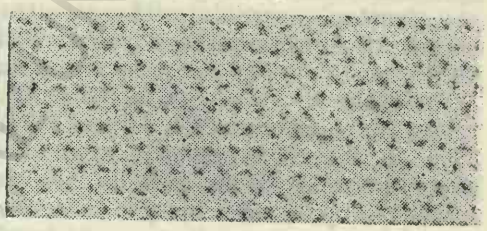


Fig. III.10

S-a amintit că lungimea de coerență este sensibil micșorată de gradul de impurificare al supraconductorului. Dacă lungimea de coerență $\xi < \lambda$, atunci după cum se vede din figura III.11, energia interfacială este negativă, iar supraconductorul este de speța a doua.

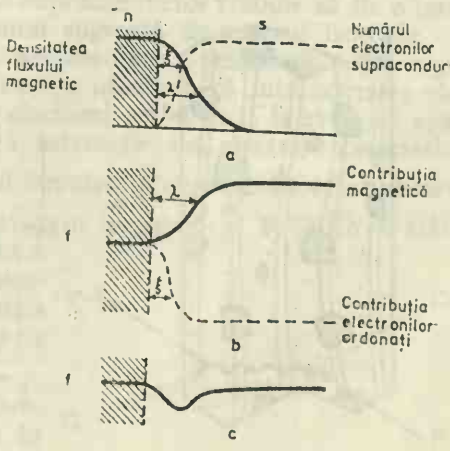


Fig. III.11

Clasificarea supraconductorilor se mai poate face în același sens cu ajutorul parametrului Ghinzburg—Landau definit prin raportul $\varkappa = \frac{\lambda}{\xi}$.

Dacă parametrul $\varkappa < 0{,}71$ supraconductorul este de speța întîi, iar dacă $\varkappa > 0{,}71$ supraconductorul este de speța a doua.

Diagrama de fază a unui supraconductor de speța a doua este re-

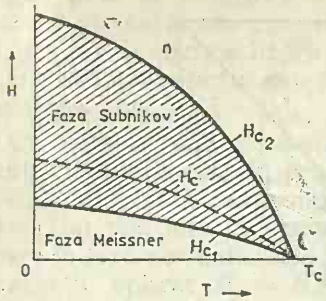


Fig. III.12

dată în figura III.12. Pe diagramă sînt redate dependența de temperatură a cîmpurilor critice H_{c_1}, H_c și H_{c_2}, care reprezintă cîmpul critic de tranziție din fază Meissner în fază mixtă, H_{c_1}; cîmpul critic de tranziție din fază mixtă în fază normală, H_{c_2}, H_c reprezintă cîmpul critic termodinamic dat de relația $H_c = \left[\frac{2}{\mu_B}(f_n - f_s)\right]^{1/2}$. Cîmpul critic termodinamic este corelat cu cîmpul critic H_{c_2} prin relația $H_{c_2} = \sqrt{2}\varkappa H_c$. Tranziția de fază pentru un cîmp magnetic aplicat la o temperatură T_1 și un cîmp critic H_{c_1} este de speța întîi, în timp ce tranziția de fază pentru același cîmp aplicat la o temperatură T_2 și un cîmp critic H_{c_2} este de speța a doua.

În ce privește structura de vîrtejuri a supraconductorilor cu fază mixtă, dacă acesta este de o omogenitate ideală, atunci fluxonii sau vortexurile se pot deplasa liber, nefiind legați de anumite poziții energetice preferențiale, substanțele reprezentînd cazuri limită pentru cîteva cazuri reale, care constituie supraconductori de speța a doua. Dimpotrivă, dacă vortexurile sînt legate de anumite poziții energetice fixe pe bucăți din material, atunci supraconductorul se numește de speța a treia și reprezintă material adecvat pentru aplicații tehnice. Modelul supraconductorului de speța a treia cu poziția fixă a vortexului este redată în figura III.13. Părțile haşurate reprezintă centrii de *pinning* a vortexului, iar punctele, defecte atomice sau punctuale, care datorită concentrației lor mari nu pot influența poziția vortexurilor, cum influențează incluziunile nesupraconductoare — centrii de pinning.

În supraconductorii de speța întîi și de speța a doua cînd parametrul Ghinzburg—Landau $0{,}42 < \varkappa < 0{,}71$, într-un cîmp magnetic transversal $H > H_{c_2}$ se mai conduce un curent care se amortizează rapid fără rezistență, deși sistemul ar trebui să fie în fază normală. Fenomenul are loc atunci cînd cilindrul supraconductor este în contact cu un dielectric sau în vid. Fenomenul a fost denumit supraconductibilitate superficială. Starea se poate

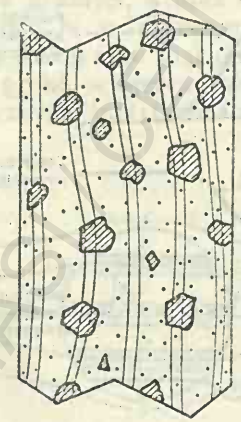


Fig. III.13

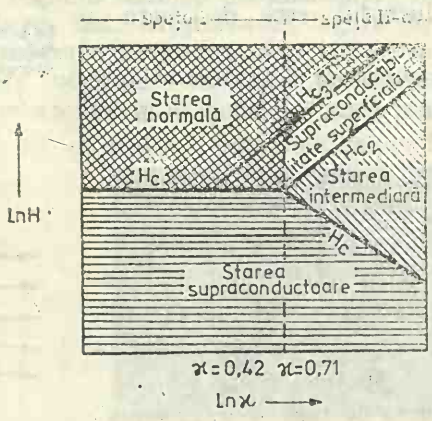


Fig. III.14

menține în cîmp magnetic pînă la o anumită valoare $H_{c_3} > H_{c_2}$, $H_{c_3} = 2{,}4\varkappa H_c = 1{,}7\ H_{c_2}$.

Reprezentînd grafic dependența $\ln H = f(\ln \varkappa)$ se poate construi diagrama de fază pentru supraconductorii de toate speţele, aşa cum se redă în figura III.14.

5.. TEORIA MICROSCOPICĂ A FENOMENULUI DE SUPRACONDUCTIBILITATE

5..1. Principiile fizice ale teoriei microscopice. Pentru construirea teoriei microscopice a fenomenului de supraconductibilitate o importanţă capitală au avut-o rezultatele experimentale relative la valoarea nulă a rezistivităţii electrice în curent continuu şi alternativ de frecvenţă joasă; reflexia şi absorbţia radiaţiei vizibile şi infraroşii în supraconductori; diferenţa căldurii specifice în metale normale $C_n = AT^3 + \gamma T$ şi în supraconductori $C_s = AT^3 + ae^{-\Delta/2k_0T}$, care arată că supraconductibilitatea este legată de schimbări radicale în comportarea electronilor de conducţie şi nu a reţelei cristaline; ordinea la distanţă, care arată că electronii supraconductori se pot considera ordonaţi, distanţa la care apare ordinea fiind lungimea de coerenţă ξ, motiv pentru care supraconductibilitatea reprezintă un fenomen colectiv; efectul izotopic care arată că reţeaua cristalină trebuie să joace un rol esenţial în modificarea proprietăţilor electronilor de conducţie; efectul Meissner care constituie proprietatea fundamentală a supraconductorilor, rezistenţa electrică nulă decurgînd din acest efect; saltul energetic Δ, rezultat şi din faptul că forma curbelor de absorbţie a radiaţiei infraroşii în semiconductori şi în supraconductori este aceeaşi, diferenţa constînd în valoarea frecvenţei de prag. Faptul că în supraconductori absorbţia are loc la frecvenţe mai mari de 10^{11} Hz şi saltul energetic $\Delta = 10^{-4}$ eV, (exprimat în unităţi de temperatură k_0T), arată că T_c trebuie să fie de ordinul 1 K.

Existenţa saltului energetic Δ explică şi efectul Meissner. Tranziţia supraconductoare este o tranziţie de fază de speţa a doua. Ordinea la distanţă presupune că electronii interacţionează unul cu altul. Interacţia coulombiană nu poate fi responsabilă pentru fenomenul de supraconductibilitate, pentru că nu poate explica valoarea atît de mică a saltului energetic Δ şi deci interacţia determinantă a fenomenului supraconductor trebuie să fie o interacţiune slabă, interacţia electron-fonon sugerată de efectul izotopic.

Primul pas pe calea creării teoriei microscopice a fenomenului de supraconductibilitate l-a făcut Fröhlich, care a observat că interacţiunea electron-fonon poate lega împreună doi electroni astfel încît între ei să apară o interacţiune atractivă. În această interacţie un electron caracterizat prin impulsul $\vec{p}_1$ emite un fonon avînd impulsul $\vec{q}$, care este imediat absorbit de către celălalt electron caracterizat prin impulsul $\vec{p}$. Fröhlich a arătat că emisia şi apoi absorbţia neîntîrziată a fononului determină atracţia slabă a electronilor, care poate determina apariţia zonei interzise Δ în spectrul energetic (sau a saltului energetic) dacă $\vec{p}_1 = -\vec{p}$. Interacţiunea lui Fröhlich se poate reprezenta diagramatic sub forma redată în figura III.15. Din diagramă se vede că

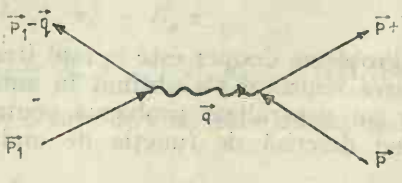


Fig. III.15

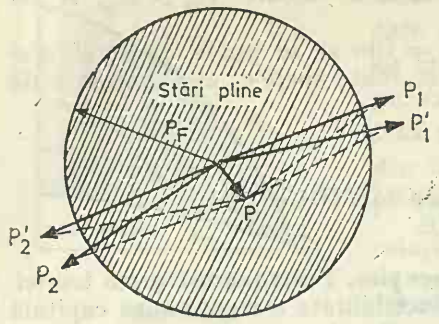


Fig. III.16

în procesul de împrăștiere al electronilor pe oscilațiile termice ale rețelei cristaline impulsul total al celor doi electroni se conservă, adică impulsul total al electronilor înainte de împrăștiere este egal cu impulsul total de după împrăștiere $\vec{p}_1 + \vec{p} = (\vec{p}_1 - \vec{q}) + (\vec{p} + \vec{q})$.

Pe de altă parte, în pofida conservării energiei în starea inițială și finală, ea nu se conservă între starea inițială în care a fost emis fononul și starea intermediară în care el încă n-a fost absorbit sau între starea intermediară și finală în care a fost absorbit, neconservare a energiei posibilă în baza relației de nedeterminare $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$. Asemenea procese electron-fonon în care energia nu se conservă, se numesc procese virtuale. Din acest motiv se spune că interacția dintre doi electroni pentru a forma o stare legată se realizează prin schimb de *fononi virtuali*. Pasul următor a fost făcut de către Cooper care a examinat ce se întîmplă la $T = 0$ K cînd toți electronii de conducție din metal ocupă sfera Fermi, dacă se mai adaugă doi electroni. În virtutea principiului lui Pauli cei doi electroni cu impulsurile $\vec{p}_1$ și $\vec{p}_2$ vor trebui să umple stările din afara sferei Fermi cu $\vec{p} > \vec{p}_F$. Cooper a arătat că dacă între cei doi electroni există o interacție atractivă slabă, ei pot forma o stare legată, iar energia lor totală este mai mică decît $2\mathcal{E}_F$, așa cum se poate vedea din figura III.16. După cum se vede din figură, la fiecare împrăștiere impulsul total se conservă $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{P} = \text{const.}$ și cum interacțiunea este atractivă, energia potențială totală va fi negativă. În timpul în care are loc împrăștierea multiplă, energia celor doi electroni se micșorează cu valoarea medie a energiei lor potențiale, valoarea micșorării fiind proporțională cu numărul actelor de împrăștiere care se produc, împrăștierea fiind multiplă. S-a stabilit că o aproximație suficient de bună o constituie ipoteza că fiecare act de împrăștiere contribuie în energia potențială cu aceeași cantitate — V, care reprezintă elementul de matrice al interacțiunii ce leagă cele două stări electronice cu același impuls total $\vec{P}$, V nedepinzînd de impulsul individual. Cel mai mare număr al proceselor de împrăștiere permise ce determină o scădere maximă a energiei potențiale, se obține cînd electronii formează perechi cu impulsul compensat și spinii antiparaleli, starea perechii fiind descrisă de funcția de undă

$$\Phi(1, 2) = \sum_i a_i \varphi(\vec{p}_i \uparrow) \varphi(-\vec{p}_i \downarrow).$$

Problema Cooper este în fapt ireală, rezumîndu-se numai la doi electroni. Marea realizare s-a obținut în anul 1957 cînd Bardeen, Cooper și Schrieffer au generalizat problema pentru interacțiunea multielectronică, starea fiind descrisă de funcția de undă

$$\Phi(1, 2, \ldots, n) = \varphi(1, 2) \cdot \varphi(3, 4) \ldots \varphi(n - 1, n).$$

Ipoteza fundamentală a teoriei B.C.S. constă în aceea că unica interacţiune esenţială pentru supraconductibilitate este interacţiunea dintre doi electroni care au format o pereche Cooper. Influenţa celorlalţi electroni constă în faptul, că datorită principiului lui Pauli, numărul stărilor în care se pot împrăştia perechile ce interacţionează este limitat, prin faptul că unele dintre stări sînt deja ocupate. Prin formarea perechilor energia sistemului scade şi faza devine stabilă. O asemenea stare se numeşte condensată, avînd energia cea mai joasă, analog gazelor care se condensează.

5.2.2. **Calculul spectrului energetic în teoria B.C.S.** În expresia hamiltonianului (III.111) termenul format din produsul a patru operatori bozonici care descria interacţiunea dintre undele de spin a fost neglijat ca fiind o interacţiune dintre stări slab excitate. După cum s-a văzut, pentru formarea stării bozonice condensate singura interacţiune esenţială este interacţiunea slabă electron-fonon. Această interacţiune a patru fermioni prin intermediul fononilor virtuali duce la o atracţie efectivă caracterizată printr-o constantă de cuplaj $V(q)$. Expresia termenului de interacţiune se poate scrie imediat pe baza diagramei lui Frölich (III.15). Din diagramă se vede că în procesul de împrăştiere al electronilor pe oscilaţiile termice ale reţelei cristaline, electronul cu impulsul $\vec{p}_1$ se anihilează emiţînd fononul cu impulsul $\vec{q}$ şi se creează electronul cu impulsul $\vec{p}_1 - \vec{q}$, iar electronul cu impulsul $\vec{p}$ se anihilează absorbind fononul, creindu-se în acelaşi timp electronul cu impulsul $\vec{p} + \vec{q}$. Perechile Cooper se formează numai dacă $\vec{p}_1 = -\vec{p}$. Formînd produsul de patru operatori, doi de creere şi doi de anihilare, prin constanta de cuplaj şi însumînd după impulsurile $\vec{p}$ şi $\vec{q}$ se obţine termenul ce descrie interacţiunea electron-electron prin intermediul fononilor virtuali. În felul acesta energia sistemului supraconductor la $T = 0\ K$ este descrisă de hamiltonianul lui Bardeen

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) a_p^+ a_p + \sum_p \sum_q V(q)\, a_{p+q}^+ a_{-p-q}^+ a_{-p} a_p, \quad \text{(III.187)}$$

unde μ este potenţialul chimic.

Pentru a considera constant numărul de particule din sistem, în hamiltonian se ia $-\mu N = -\mu \sum_p a_p^+ \cdot a_p$, iar diferenţa

$$\frac{p^2}{2m} - \mu = V(p - p_0) = \zeta(p), \quad \text{(III.188)}$$

reprezintă energia particulelor calculată pe suprafaţă Fermi.

Pentru diagonalizarea hamiltonianului (III.187) se aplică transformările canonice, folosindu-se relaţiile fermionice de anticomutare.

$$a_p = A_p \alpha_p + B_p \alpha_{-p}^+; \quad a_p^+ = A_p \alpha_p^+ + B_p \alpha_{-p},$$

$$a_{-p} = A_p \alpha_{-p} - B_p \alpha_p^+; \quad a_{-p}^+ = A_p \alpha_{-p}^+ - B_p \alpha_p. \quad \text{(III.189)}$$

Noii operatori α_p etc. posedă proprietăţile cerute de comutare numai dacă funcţiile A_p şi B_p satisfac condiţia

$$A_p^2 + B_p^2 = 1$$

Revenind cu (III.188) și (III.189) în (III.187) și folosind relațiile de anticomutare

$$\alpha_p^+ \alpha_p + \alpha_p \alpha_p^+ = 1; \quad \alpha_{-p}^+ \alpha_{-p} + \alpha_{-p} \alpha_{-p}^+ = 1;$$

$$\alpha_{-p}^+ \alpha_p^+ + \alpha_p^+ \alpha_{-p}^+ = 0 \quad \alpha_{-p} \alpha_p + \alpha_p \alpha_{-p} = 0, \tag{III.190}$$

și schimbînd p în $-p$, prin extinderea însumării asupra impulsurilor de la $-p$ la p prin regruparea termenilor se ajunge la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = 2\sum_p \zeta(\vec{p})\, B_p^2 + \sum_{p,q} V(\vec{q})\, A_p\, B_p\, A_{p+q}\, B_{p+q} +$$

$$+ \sum_p \left\{ \zeta(\vec{p})(A_p^2 - B_p^2) - 2A_p B_p \sum_q V(\vec{q})\, A_{p+q} B_{p+q} \right\} (\alpha_p^+ \alpha_p + \alpha_{-p}^+ \alpha_{-p}) +$$

$$+ \sum_p \left\{ \zeta(\vec{p}) A_p\, B_p + (A_p^2 - B_p^2) \sum_q V(\vec{q})\, A_{p+q} B_{p+q} \right\} (\alpha_p^+ \alpha_{-p}^+ + \alpha_p \alpha_{-p}) +$$

$$+ R(\alpha_{p+q}^+ \alpha_{-p-q}^+ \alpha_{-p} \alpha_p). \tag{III.191}$$

Primele două rînduri determină spectrul excitărilor fermionice independente create prin acțiunea operatorilor a_p^+. Celelalte două rînduri, prin acțiunea operatorilor asupra stării fundamentale a sistemului considerat, dau zero, cu excepția produselor de doi operatori de creare în rîndul al treilea.

Se consideră un supraconductor la $T = 0$ K și se pune problema relevării proprietăților sistemului în stare fundamentală.

Condiția care interzise generarea de noi perechi se obține prin egalarea cu zero a coeficienților acelor termeni care conțin un produs de doi operatori $\alpha_p^+ \alpha_{-p}^+$, adică

$$2\zeta(\vec{p}) A_p\, B_p + (A_p^2 - B_p^2) \sum_q V(\vec{q})\, A_{p+q} B_{p+p} = 0. \tag{III.192}$$

Introducînd notația

$$\Delta(0) = -V \sum_{-\omega}^{\omega} A_{p+q} B_{p+q} \tag{III.193}$$

și exprimînd A_p și B_p din (III.192) și (III.193) prin $\zeta(q)$ și $\Delta(0)$, rezultă

$$A_p^2 = 1/2\left[1 + \frac{\zeta(p)}{\sqrt{\Delta^2(0) + \zeta^2(p)}}\right] \text{ și } B_p^2 = 1/2\left[1 - \frac{\zeta(p)}{\sqrt{\Delta^2(0) + \zeta^2(p)}}\right] \tag{III.194}$$

Revenind cu (III.194) în (III.192) rezultă

$$1 = -1/2\, V \sum_{-\omega}^{\omega} [\Delta^2(0) + \zeta^2(p)]^{-\frac{1}{2}}. \tag{III.195}$$

Se vede că primul rînd din (III.191) dă o corecție mică la energia stării fundamentale a întregului sistem, iar al doilea rînd determină excitările fermionice cu energia

$$\mathcal{E}(p) = \zeta(p)(A_p^2 - B_p^2) - 2A_p B_p \sum_q V(q) A_{p+q} B_{p+q} = [\Delta_0^2 + \zeta^2(p)]^{1/2}, \tag{III.196}$$

cel mai important rezultat al teoriei, care relevă existența saltului energetic Δ.

FIZICA SEMICONDUCTORILOR

1. SEMICONDUCTORI — GENERALITĂȚI

Studiul modelului zonal al corpului solid a relevat posibilitatea de clasificare a solidului cristalin în funcție de structura lui zonală, adică în funcție de lărgimea zonei interzise.

Astfel dacă lărgimea zonei interzise $\Delta E \sim 10^{-4}$ eV solidul este un supraconductor, iar dacă $\Delta E = 0$ este un metal normal. În cazurile intermediare $\Delta E > 5-7$ eV solidul este un dielectric iar dacă $\Delta E < 5-7$ eV solidul este un *semiconductor*.

Mai exact un semiconductor cristalin este un solid prezentînd o structură zonală particulară cu o bandă de conducție complet ocupată la zero absolut, care este separată de o bandă complet neocupată la zero absolut. Regiunea de separație se numește bandă (zonă) de energie interzisă, iar un astfel de model la zero absolut este un izolator perfect.

La temperaturi mai înalte datorită excitării termice, un număr de electroni din banda de valență poate trece în banda de conducție. Stările neocupate care rămîn în banda de valență se comportă ca sarcini pozitive, participă la procesul de conducție și se numesc *goluri*. Un astfel de model al solidului semiconductor este prezentat în fig. IV.1.

Prin excitarea electronilor din zona de valență un semiconductor posedă la $T \neq 0$ o conductibilitate electrică diferită de zero

$$\sigma = ne\,\mu_n$$

unde n este concentrația electronilor liberi, iar μ_n mobilitatea, mărime legată de viteza medie a electronilor în cîmp electric ($\mu = |v|/E$). Una dintre caracteristicile cele mai importante ale semiconductorilor constă în variația

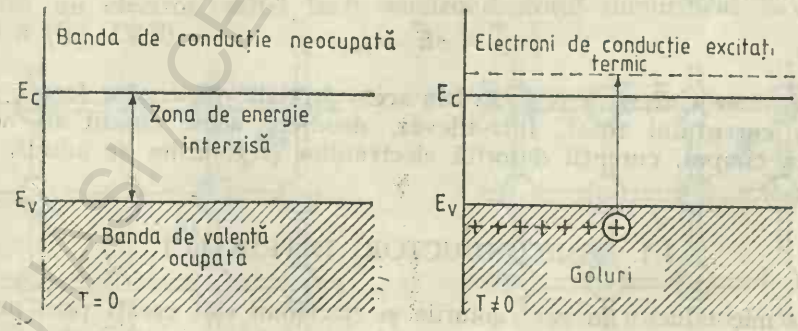


Fig. IV.1

puternică a concentrației purtătorilor liberi cu temperatura, după o lege aproape exponențială

$$n = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2T}\right),$$

unde A este o constantă, iar ΔE lărgimea zonei interzise.

O caracteristică esențială a semiconductorilor constă în faptul că în aceste materiale purtătorii de sarcină liberă sînt de două tipuri *electronii din bandă de conducție* și *golurile din banda de valență*. Apariția golurilor se realizează de fapt prin „ruperea" legăturii de valență caracteristică materialelor semiconductoare. Legătura de valență nesaturată din vecinătatea unui atom poate fi ocupată de un alt electron de valență cu o stare de spin corespunzătoare, iar golul apărut în urma primului salt este ocupat de un alt electron, și așa mai departe, ca și cum golul se deplasează în sens invers salturilor electronilor.

Noțiunea de gol nu este o simplă ficțiune introdusă pentru simplificarea calculelor, ea avînd sens de cvasiparticulă liberă, existența golurilor fiind relevată experimental. În descrierea mișcării purtătorilor de sarcină în solid se poate folosi ecuația

$$\dot{\vec{k}} = \dot{\vec{p}} = \vec{F}, \qquad \hbar = 1$$

unde $\vec{k}$ este vectorul de undă, $\vec{p}$ impulsul iar $\vec{F}$ forța aplicată, de exemplu $\vec{F} = -e\vec{E}$ (pentru electroni) $\vec{F} = +e\vec{E}$ pentru găuri, $\vec{E}$ fiind cîmpul electric.

La energii mici, pentru un semiconductor izotrop, energia electronilor din banda de conducție și a găurilor din banda de valență poate fi aproximată cu cea pentru particule libere

$$E_n = \frac{m_n v^2}{2}; \qquad E_p = \frac{m_p v^2}{2}$$

unde m_n și m_p sînt masele efective a electronilor și golurilor. Conductibilitatea electrică a unui semiconductor conține contribuția electronilor și a golurilor

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = ne\mu_n + pe\mu_p$$

unde p și μ_p sînt respectiv concentrația și mobilitatea golurilor. Dacă $n = p$ curentul total este

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} = \vec{j}_n + \vec{j}_p$$

unde $\vec{j}_n = ne\,\mu_n\vec{E}$, $\vec{j}_p = pe\,\mu_p\vec{E}$. Din această relație observăm forma generală a curentului total. Într-adevăr, deoarece acest curent are același sens cu cîmpul, curenții datorită electronilor și golurilor se adună.

1.1. SEMICONDUCTORI INTRINSECI

Un semiconductor în care golurile și electronii sînt creați prin procese de excitare termică se numesc semiconductori intrinseci, conducția fiind în general denumită conducție intrinsecă. Electronii și golurile sînt descriși

de statistica Fermi—Dirac și de densitatea de stări a celor două tipuri de cvasiparticule din banda de valență și cea de conducție. Dacă cele două benzi sînt bine aproximate prin două benzi parabolice, densitățile de stări sînt aproape identice cu cele pentru particulele libere, astfel încît într-o aproximație suficient de bună densitatea de stări din banda de conducție este

$$N_c = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} m_n^2 (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}$$

iar densitatea de stări din banda de valență

$$N_v = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} m_p^2 (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2}$$

unde m_n este masa efectivă a purtătorilor de sarcină negativă, adică a electronilor, iar m_p masa efectivă a purtătorilor de sarcină pozitivă adică a golurilor. Densitatea de stări în zona interzisă $\varepsilon_v < \varepsilon < \varepsilon_c$ este desigur zero, iar dacă $m_p = m_n$ nivelul Fermi este situat la mijlocul zonei interzise. Demonstrația acestei afirmații este imediată și rezultă din condiția de egalitate a numărului de electroni din banda de conducție cu numărul golurilor din banda de valență.

Modelul unui semiconductor intrinsec este aplicabil pentru o clasă destul de restrînsă de materiale semiconductoare din care fac parte diamantul, germaniul și siliciul care au aceași structură cristalină denumită structura diamantului.

Introducerea unor impurități în materialele semiconductoare pure modifică procesele fizice și în special procesul de conducție. Din acest motiv această clasă de materiale semiconductoare se analizează separat.

1.2. SEMICONDUCTORI EXTRINSECI SAU CU IMPURITĂȚI

În cazul semiconductorilor intrinseci concentrația purtătorilor de sarcină negativă (n) este egală cu cea a purtătorilor de sarcină pozitivă $T(p)$. În majoritatea cazurilor aceste concentrații nu sînt egale, $n \neq p$. O astfel de diferență se poate realiza prin impurificarea unor materiale semiconductoare pure. În general impurificarea se face cu elemente din grupa a III-a sau din grupa a V-a a sistemului periodic. O impuritate A^V (As, Sb) substituind un atom din rețeaua de bază, formează legături covalente și eliberează un electron astfel încît semiconductorul impurificat devine de tipul n (fig. IV.2).

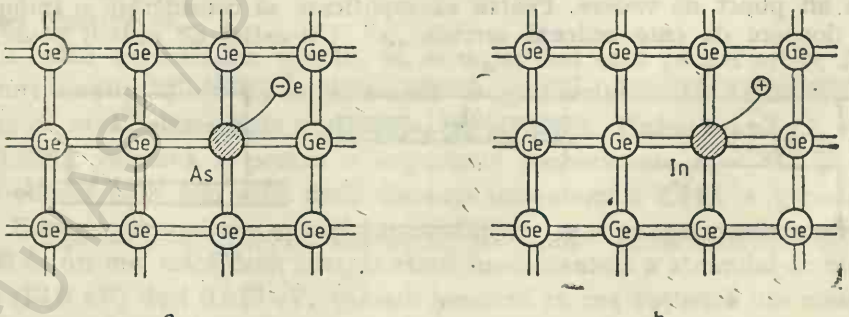


Fig. IV.2

În figura IV.2, *b*, este prezentat mecanismul de eliberare a unui gol de către o impuritate din grupa a III-a (In) care introdusă în germaniu creează un surplus de purtători de sarcină pozitivă și deci un semiconductor de tip *p*. În primul caz As cedează un electron și este numit *impuritate donoare*, iar în al doilea caz prin introducerea unei impurități din grupa a III-a cum este In, acesta participă la legătura covalentă cu trei electroni, o legătură rămînînd nesatisfăcută ; se creează astfel *un gol*. În acest caz purtătorii majoritari sînt de tip *p*, iar semiconductorul devine de tip *p*. Impuritatea care eliberează un gol (deci primește un electron) se numește acceptoare. În cazul dopării cu impurități donoare conductibilitatea electrică este

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \cong \sigma_n = e\mu_n p$$

deoarece concentrația de goluri este mult mai mică. În cazul dopării cu impurități acceptoare

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \cong \sigma_p = e\mu_p p$$

deoarece concentrația de electroni este mult mai mică.

O caracteristică importantă a semiconductorilor impurificați o constituie micșorarea rezistenței prin dopare. Acest fapt se datorește măririi numărului de purtători majoritari, comparativ cu numărul de purtători a semiconductorului de bază. În cazul dopării unui material semiconductor cu două tipuri de impurități, donoare și acceptoare are loc o compensare reciprocă a purtătorilor, iar semiconductorul devine similar celui intrinsec. Acești semiconductori care se numesc *compensați* au o rezistență electrică foarte mare.

Efectul impurităților donoare sau acceptoare asupra semiconductorilor se poate discuta în modelul structurii zonale. Astfel în cazul germaniului zona de energie interzisă este de ordinul $\Delta E = 0{,}62 - 0{,}7$ eV iar nivelele de impuritate se dispun la distanța $\Delta E_1 = 0{,}015$ eV de la marginea zonei de conducție (fig. IV.3.).

Din figura IV.3, *b* se constată că pentru trecerea unui electron de pe nivelul de impuritate considerat donor în banda de conducție sau de valență este necesară o energie de 40 de ori mai mică decît pentru trecerea unui electron din banda de conducție în banda de valență.

În cazul prezentat în fig. IV.3, *a*, ΔE este energia de activare pentru conducția proprie iar în cazurile din fig. IV.3, *b*, IV.3, *c*, ΔE_1 și ΔE_2 sînt energiile de activare pentru conducția de impuritate.

Prezența unei impurități într-un semiconductor poate fi privită și dintr-un alt punct de vedere. Pentru exemplificare să considerăm o impuritate donoare de care cedează sarcina „*e*". Un astfel de sistem poate fi

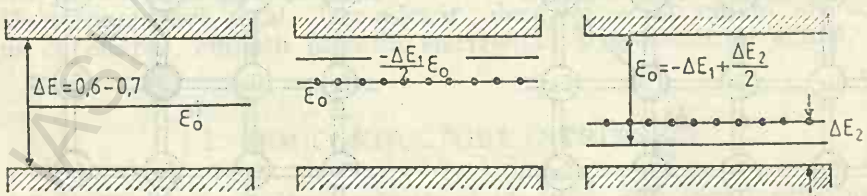


Fig. IV.3

aproximat ca un electron introdus într-un mediu polarizabil a cărui constantă dielectrică ε este constanta dielectrică a materialului semiconductor. Modelul este similar cu al unui atom de hidrogen într-un mediu uniform și omogen de constantă dielectrică ε. Analogia este corectă dacă ε este suficient de mare, astfel ca orbitele Bohr să fie mari în comparație cu spațiul intraatomic. Condițiile de cuantificare Bohr rămîn valabile cu precizarea că masa electronului se înlocuiește cu masa efectivă m_n. Efectul de polarizare a cristalului se poate lua în considerare prin introducerea constantei dielectrice ε astfel că avem condiția de cuantificare Bohr

$$\frac{e^2}{\varepsilon r_n^2} = \frac{m_n^{*2} v_n^2}{r_n} = m_n^* r_n \omega_n^2$$

care impreună cu relația pentru cuantificarea momentului cinetic orbital

$$m r_n^2 \omega_n = n$$

vor da pentru r_n și ω_n expresiile

$$r_n = \frac{n^2 \varepsilon}{m_n^* e^2} \qquad \omega_n = \frac{m_n^* e^4}{n^3 \varepsilon^2}$$

Folosind acum pentru energia cinetică ε_k și energia potențială ε_p valorile din teoria Bohr

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} m_n^* v_n^2 = \frac{1}{2} m_n r_n^2 \omega_n^2$$

respectiv

$$\varepsilon_p = -\frac{e^2}{r_n}$$

obținem pentru energia totală, după înlocuirea lui r_n și ω_n valoarea

$$\varepsilon_n = \varepsilon_k + \varepsilon_p = \frac{m_n^* e^4}{2n^2 \varepsilon^2}$$

Orbita Bohr a impurității donoare este mai mare decît a atomului de hidrogen $\left(r_H = \frac{n^2}{m^2 e^2}\right)$ datorită prezenței în r_n a constantei dielectrice ε și a masei efective m_n.

În cazul germaniului $\varepsilon = 16$, $m_n = m_0/4$, deci raza primei orbite Bohr a unei impurități de tip n introdusă în germanium este de 64 ori mai mare ca raza orbitei Bohr a atomului de hidrogen. Ținînd seamă că, $r_H = 0{,}528$Å valoarea r_n pentru o impuritate donoare este $r_n = 34$Å și este într-adevăr mult mai mare decît distanța interatomică 2,44Å a germaniului. Energia de ionizare a unei impurități de tip n în germaniu va fi de 1000 de ori mai mică decît energia stării fundamentale a atomului de hidrogen (13,6 eV) deci 0,013 eV, valoare în acord cu cea obținută din măsurătorile experimentale.

2. STUDIUL STĂRILOR LOCALIZATE ALE ELECTRONULUI ÎN CRISTAL

2.1. STĂRI LOCALE ALE ELECTRONULUI ÎN CRISTAL

Mişcarea electronilor de conducţie în reţeaua cristalină este echivalentă cu studiul comportării electronilor sub acţiunea unui potenţial periodic, aşa cum s-a prezentat problema la modelul zonal al corpului solid. În cazul semiconductorilor în afara acestui potenţial, atomii sau ionii impurităţilor influenţează puternic mişcarea electronilor acţionînd ca un cîmp exterior. Un efect similar îl dă şi suprafaţa cristalului, sau cîmpul golurilor, care generează stările excitonice. Ionii din nodurile reţelei cristaline pot acţiona de asemenea asupra electronilor printr-un efect de polarizare, generînd polaroni.

În general, aceste cîmpuri exterioare au ca efect crearea unei stări localizate în reţeaua cristalină. Pentru descrierea stărilor localizate ale electronilor în reţeaua cristalină se folosesc funcţiile Wannier. În prezentarea modelului zonal al corpului solid s-a arătat că mişcarea electronilor în reţeaua cristalină este descrisă de funcţiile Bloch (II.174).

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r})\, e^{i\vec{r}\vec{k}}$$

unde n este indicele de bandă, $\vec{k}$ vectorul de undă. Funcţia $u_n(\vec{r})$ este periodică în spaţiul $\vec{k}$ cu perioada $\vec{b}_i$ $(i = 1, 2, 3)$, deci $\Psi_{nk}(\vec{r})$ se poate dezvolta în spaţiul $\vec{k}$ într-o serie Fourier

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \varphi_n(\vec{a}_l, \vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad \text{(IV.1)}$$

iar coeficienţii $\varphi_n(\vec{a}_l, \vec{r})$ se numesc funcţii Wannier.

Dacă înmulţim relaţia (IV.1) cu $e^{-i\vec{k}\vec{a}_m}$ şi sumăm după $\vec{k}$ obţinem

$$\varphi_n(\vec{a}_m \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{a}_m} \Psi_{nk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k u_{nk}\, e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{a}_m)} \qquad \text{(IV.2)}$$

iar din condiţia de periodicitate pentru funcţiile $u_{nk}(\vec{r})$ obţinem şi pentru funcţiile Wannier o condiţie de forma

$$\varphi_n(\vec{a}_m, \vec{r}) = \varphi_n(\vec{r} - \vec{a}_m) \qquad \text{(IV.3)}$$

Funcţiile Wannier $\varphi_n(\vec{r} - \vec{a}_m)$ $(m = 1, \ldots N)$ sînt puternic localizate pe nodurile reţelei cristaline. Pentru simplificarea demonstraţiei să considerăm o reţea cristalină cubică şi să aproximăm funcţia Bloch (II.174) prin unda plană $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$. În acest caz relaţia (IV.3) devine

$$\varphi_u(\vec{r} - \vec{a}_m) = C \sum_{k_x} e^{ik_x\rho_x} \sum_{k_y} e^{ik_y\rho_y} \sum_{k_z} e^{ik_z\rho_z} \qquad \text{(IV.4)}$$

unde C este constanta de normare, ρ_x, ρ_y, ρ_z componentele vectorului

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

$\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{a}_m$ iar $k_i = 2\pi g_i/Ga$ $(-G/2 \leqslant g_i \leqslant G/2)$ G fiind numere întregi pare.

Sumele după k_x, k_y, k_z se pot efectua în cazul particular analizat, astfel încît

$$\sum_{k_x} e^{ik_x\rho_x} = 1 + \sum_{g=1}^{G/2} e^{i\frac{2\pi\rho_x}{Ga}g} + \sum_{g=1}^{-G/2} e^{-i\frac{2\pi\rho_x}{Ga}g} \tag{IV.5}$$

relație care este o progresie geometrică și suma (IV.5) se poate calcula simplu

$$\sum_{k_x} e^{ik_x\rho_x} = \frac{e^{\frac{i\pi\rho_x}{a}} e^{i\frac{2\pi\rho_x}{Ga}} - e^{-\frac{i\pi\rho_x}{a}}}{e^{i\frac{2\pi\rho_x}{Ga}} - 1} \tag{IV.6}$$

În aproximația $\frac{\rho_x}{aG} \ll 1$ (a fiind constanta de rețea) se poate efectua dezvoltarea

$$e^{i\frac{2\pi\rho_x}{Ga}} \cong 1 + i\frac{2\pi}{Ga}\rho_x + \dots$$

și suma (IV.6) se aproximează prin relația

$$\sum_{k_x} e^{ik_x\rho_x} = \frac{\sin\frac{\pi\rho_x}{a}}{\frac{\pi\rho_x}{a}} \tag{IV.7}$$

Analog

$$\sum_{k_y} e^{ik_y\rho_y} = \frac{\sin\frac{\pi\rho_y}{a}}{\frac{\pi\rho_y}{a}}$$

și

$$\sum_{k_z} e^{ik_z\rho_z} = \frac{\sin\frac{\pi\rho_z}{a}}{\frac{\pi\rho_z}{a}}$$

sînt expresii care au valoarea maximă egală cu unitatea cînd $\rho_x \to 0$, $\rho_y \to 0$, $\rho_z \to 0$. Prin variația mărimilor ρ_x, ρ_y, ρ_z, funcția $\varphi_n(\vec{r} - \vec{a}_m)$ oscilează puternic cu un maxim în punctul $\vec{r} = \vec{a}_m$ adică electronul descris

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de funcția (IV.4), este localizat pe nodul „m". Funcțiile Wannier sînt ortogonale, astfel că

$$\int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{a}_m)\, \varphi_{n'}(\vec{r}' - \vec{a}_{m'})\, \mathrm{d}^3\vec{r}' = \frac{1}{N'} \sum_{k,k'} e^{i(\vec{k}\vec{a}_m - i\vec{k}'\vec{a}_{m'})}$$

$$\int \mathrm{d}^3\gamma\, \Psi_{nk}^*(\vec{r})\, \Psi_{n'k'}(\vec{r}') = \frac{1}{N} \sum_{k,k'} e^{i\vec{k}(\vec{a}_m - \vec{a}_{m'})}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{a}_{n'}}$$

$$\delta_{n,n'}\, \delta_{m,m'}\, \delta_{k,k'} = \delta_{nn'},\, \delta_{m,m'} \qquad \text{(IV.8)}$$

Cu aceste rezultate putem studia influența unui potențial $U(r)$ asupra unui electron care se mișcă în rețeaua cristalină. Dacă potențialul periodic creat de rețea este $V(r)$, ecuația Schrödinger este

$$\nabla^2 \Phi_\varepsilon(\vec{r}) - 2m[V(\vec{r}) + U(\vec{r}) + E_\varepsilon]\, \Phi_\varepsilon(\vec{r}) = 0 \qquad \text{(IV.9)}$$

unde $\Phi_\varepsilon(\vec{r})$ este funcția de undă iar E_ε este valoarea proprie. Dezvoltînd funcția de undă $\Phi_\varepsilon(\vec{r})$ după sistemul ortonormat de funcții Wannier $\varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{a}_{l'})$ rezultă

$$\Phi_\varepsilon(\vec{r}) = \sum_{n',l'} f_{n'}^{\varepsilon}(\vec{a}_{l'})\, \varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{a}_{l'}) \qquad \text{(IV.10)}$$

unde n' este indicele benzii de energie, $a_{l'}$ vectorul rețelei l', iar $f_{n'}^{\varepsilon}$ coeficienții dezvoltării care trebuie determinați.

Înlocuind (IV.10) în (IV.9) și înmulțind cu $\varphi_n^*(\vec{r} - \vec{a}_l)$ după integrare în în raport cu $\mathrm{d}^3\vec{r}$ rezultă ecuația

$$\sum_{n',l'} f_{n'}^{\varepsilon}(a_{l'}) \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{a}_l)[\nabla^2 - 2m(V(\vec{r}) + U(\vec{r}) + E_\varepsilon)]\, \varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{a}_{l'}) = 0 \qquad \text{(IV.11)}$$

Dacă $U(\vec{r})$ variază slab prin variația lui $\vec{r}$ în rețea se poate considera că $U(\vec{r}) \cong U(\vec{a}_{l'})$ și din ultimii doi termeni ai ecuației se obține

$$-2m \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{a}_l)\, [U(\vec{r}) + E_\varepsilon\, \varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{a}_{l'})]\, \mathrm{d}^3\vec{r} =$$

$$= -2m[U(a_{l'}) + E_\varepsilon] \int \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{a}_{l'})\, \varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{a}_{l'})\, \mathrm{d}^3\vec{r} =$$

$$= -2m\, [U(\vec{a}_{l'}) + E_\varepsilon]\, \delta_{n,n'}\, \delta_{l,l'}. \qquad \text{(IV.12)}$$

Înlocuind acest rezultat în ecuația (IV.11) se obține

$$-2m \sum_{n',l'} f_{n'}^{\varepsilon}(\vec{a}_{l'})[U(\vec{a}_{l'}) + E_\varepsilon]\delta_{n,n'}\, \delta_{l,l'} = -2m[U(a_l) + E_\varepsilon]\, f_n^{\varepsilon}(\vec{a}_l) \qquad \text{(IV.13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Termenul care se obține din ecuația (IV.13) după efectuarea integralei (IV.11), se va transforma folosind (IV.1)

$$\sum_{n',l'} f^{l}_{n'}(\vec{a}_{l'}) \frac{1}{N} \int \left\{ \sum_{k} e^{i\vec{k}\vec{a}_l} \Psi^{*}_{nk}(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_{n',k}(\vec{r}) \, d^3\vec{r} = \right.$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{n',l'} f^{l}_{n'}(\vec{a}_{l'}) \sum \sum_{k'} e^{i(\vec{k}\vec{a}_l - \vec{k}'\vec{a}_{l'})} \varepsilon_{n'}(\vec{k}) \left. \right\} \int \Psi^{*}_{nk} \Psi_{n'k'} \, d^3r =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{n',l'} \sum_{k,k'} f^{l}_{n'}(\vec{a}_{l'}) e^{i(\vec{k}\vec{a}_l - \vec{k}'\vec{a}_{l'})} \varepsilon_n(k) \, \delta_{n,n'} \, \delta_{k,k'} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{l'} \sum_{k} f^{l}_{n}(\vec{a}_{l'}) e^{i\vec{k}(\vec{a}_l - \vec{a}_{l'})} \varepsilon_n(\vec{k}) \qquad \text{(IV.14.a)}$$

unde $\varepsilon_M(\vec{k})$ este valoarea proprie a hamiltonianului neperturbat

$$-1/2m\nabla^2 + V(\vec{r}).$$

Dacă notăm $\vec{a}_l - \vec{a}_{l'} = \vec{a}_m$ membrul drept al ecuației (IV.14) devine

$$\frac{1}{N} \sum_{m} \sum_{k} f^{l}_{n}(\vec{a}_l - \vec{a}_m) e^{-i\vec{k}\vec{a}_m} \varepsilon_n(\vec{k}). \qquad \text{(IV.14.b)}$$

Dezvoltînd funcția $f^{l}_{n}(\vec{a}_l - \vec{r})$ în serie Taylor după $\vec{r}$ în jurul valorii $\vec{a}_l$, se obține

$$f^{l}_{n}(\vec{a}_l - \vec{r}) = f^{l}_{n}(\vec{a}_l) - \vec{r}\,\nabla f^{l}_{n}(\vec{a}_l) + \frac{1}{2}\vec{r}\cdot\vec{r}\,\nabla\nabla f^{l}_{n}(\vec{a}_l) -$$

$$= \left[1 - \vec{r}\nabla + \frac{1}{2}\vec{r}\vec{r}\,\nabla\nabla + \ldots \right] f^{l}_{n}(\vec{r}) \qquad \text{(IV.15)}$$

expresia din paranteză fiind de fapt dezvoltarea în serie a operatorului $\exp(-\vec{r}\nabla)$. Dacă considerăm acum valoarea vectorului $\vec{r}$ ca fiind $\vec{r} = \vec{a}_m$ obținem din (IV.15)

$$f^{l}_{n}(\vec{a}_l - \vec{a}_m) = e^{-ia_m\nabla} f^{l}_{n}(\vec{a}_l). \qquad \text{(IV.16.a)}$$

Dezvoltînd acum și energia cinetică $\varepsilon_n(\vec{k})$ în serie Fourier

$$\varepsilon_n(k) = \sum_{m'} C_{m'} e^{-i\vec{k}'\vec{a}_{m'}} \qquad \text{(IV.16.b)}$$

se obține

$$\frac{1}{N} \sum_{m} \sum_{k} \sum_{m'} e^{-ia_m\nabla} f^{l}_{n}(\vec{a}_l) \, C_{m'} \, e^{i\vec{k}(\vec{a}_m - \vec{a}_{m'})}$$

$$= \sum_{m} \sum_{m'} e^{-i\vec{a}_m\nabla} f^{l}_{n}(\vec{a}_l) \, C_{m'} \, \delta_{m,m'} = \left[\sum_{m} C_m e^{-a_m\nabla} \right] f^{l}_{n}(\vec{a}_l) \qquad \text{(IV.17)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

și ținînd seama de (IV.16.b) se obține pentru (IV.14.b) expresia

$$\varepsilon_n(-i\nabla) f_n^i(\vec{a}_l).$$

Cu acest ultim rezultat obținem din ecuația (IV.13) o ecuație pentru $f_n^i(\vec{a}_l)$ de forma

$$\varepsilon_n(-i\nabla) f_n^i(\vec{a}_l) + U(\vec{a}_l) f_n^i(\vec{a}_l) = E_i f_n^i(\vec{a}_l). \tag{IV.18}$$

Pentru calculul funcțiilor $f(\vec{r})$ vom reveni la substituția $\vec{a}_l = \vec{r}$ și (IV.18) devine

$$\varepsilon_n(-i\nabla) f_n^i(\vec{r}) + U(\vec{r}) f_n^i(\vec{r}) = E_i f_n^i(\vec{r}) \tag{IV.19}$$

Operatorul $\varepsilon_n(-i\Delta)$ se poate dezvolta în serie pentru valori mici ale lui $\vec{k}$ și dacă se presupune că $\varepsilon_n(\vec{k})$ are un minim sau un maxim la $\vec{k} = 0$ avem relația $\varepsilon(-i\nabla) = -1/2m^*\nabla^2$. În aproximația $U(\vec{r}) = U(r)$ ecuația (IV.19) devine

$$[\nabla^2 - 2m(U - E_i)] f_n^i = 0 \tag{IV.20}$$

care este de fapt o ecuație de undă pentru particula cu masa efectivă m^* în cîmpul central $U(r)$.

Pentru rezolvarea acestei ecuații sînt necesare metode aproximative și precizarea formei potențialului $U(r)$. Koster și Slater dezvoltă funcțiile Wannier $\Phi_i(\vec{r})$ după funcțiile Bloch

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{k'} f_i(\vec{k}') \Psi_{k'}(\vec{r}) \tag{IV.21}$$

relație care înlocuită în (IV.20) va da după înmulțirea cu $\Psi_k^*(\vec{r})$ și integrare, ecuația

$$\int \Psi_k^*(\vec{r}) [\hat{\mathcal{H}}_0 + U(\vec{r})] \sum_{k'} f_i(\vec{k}) \Psi_{k'}(\vec{r}) \, d\tau =$$

$$= E_i \sum_i f_i(\vec{k}) \int \Psi_k^*(\vec{r}) \Psi_{k'}(\vec{r}) \, d\tau \tag{IV.22}$$

unde $\hat{\mathcal{H}}_0 = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$ este hamiltonianul neperturbat.

Din ecuația $\hat{\mathcal{H}}_0 \Psi_{k'} = \varepsilon(k')\Psi_{k'}$ și ținînd seama de ortonormarea funcțiilor Bloch, rezultă din (IV.22), relația

$$\varepsilon(k) f_i(k) + \sum_{k'} f_i(\vec{k}') U(\vec{r}) \Psi_{k'}(\vec{r}) \, d\tau = E_i f_i(\vec{k}). \tag{IV.23}$$

Elementul de matrice al potențialului $U(\vec{r})$ se poate exprima cu ajutorul funcțiilor Wannier (IV.1)

$$\int \Psi_{k'}^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \Psi_{k'}(\vec{r}) \, dr = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_{n'})} \int \varphi^*(\vec{r} - \vec{a}_n) U(r) \varphi(\vec{r} - \vec{a}_k'). \tag{IV.24}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se consideră $U(r) = U_0 \neq 0$ în interiorul unei celule cristaline ecuația se simplifică deoarece $n = n' = 0$ și

$$\varepsilon(\vec{k}) f_i(\vec{k}) + \frac{U_0}{N} \sum_{k'} f_i(\vec{k}') = E_i f_i(\vec{\varkappa}). \tag{IV.25}$$

Introducînd notația $U_0/N \sum_i f_i(\vec{\varkappa}') = A$ obținem pentru $f_i(\vec{\varkappa})$ relația

$$f_i(\varkappa) = \frac{A}{E_i - \varepsilon(k)}. \tag{IV.26}$$

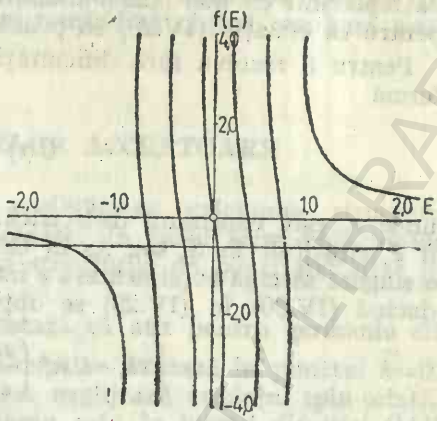


Fig. IV.4

Din definiția constantei A se obține ecuația pentru valorile proprii E_i

$$\frac{1}{N} \sum_{k'} \frac{1}{E_i - \varepsilon(k')} = \frac{1}{U_0} \equiv f(E_i). \tag{IV.27}$$

Graficul funcției $f(E_i)$ este dat în figura IV.4.

Energiile stărilor de impuritate sînt energiile pentru care funcția $f(E_i)$ are valoarea $1/U_0$.

Numărul total de stări N nu este schimbat de potențialul U_0, iar energiile în bandă sînt practic nealterate, exceptînd energia stării care se desprinde de la marginea inferioară a benzii intrînd în zona interzisă dacă $U_0 < 0$ și se deplasează la marginea superioară dacă $U_0 > 0$. Această stare este o *stare localizată* iar astfel de stări pot apărea și în benzile permise.

2.2. CALCULUL NIVELELOR DONOARE

În (1.2) am precizat că impuritățile introduse în semiconductori pot ceda sarcini care trecînd în banda de conducție creează *nivelele donoare.* Aceste nivele pot fi calculate folosind ecuația (IV.9) din teoria generală a stărilor localizate scrisă sub forma

$$[\varepsilon(-i\nabla) - E_i + U(\vec{r})] f_n(\vec{r}) = 0. \tag{IV.28}$$

În aproximația

$$\varepsilon(-i\nabla) = \varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m^*}$$

se obține

$$[k^2 + 2m(U(\vec{r}) - E_i)] f_n(\vec{r}) = 0 \tag{IV.29}$$

unde energia E_i este raportată la marginea benzii de conducție ε_0.

Evident cea mai dificilă problemă fizică este acum alegerea potențialului $U(r)$. Acest potențial trebuie să satisfacă două condiții fundamentale:

să reprezinte cît mai bine o anumită impuritate şi să fie suficient de simplu pentru ca ecuaţia (IV.29) să poată fi rezolvată.

Pentru a rezolva fără dificultăţi ecuaţia (IV.29) se alege pentru $U(r)$ forma

$$U(r) = -\frac{ze^2}{\varepsilon_0 r} \tag{IV.30}$$

unde ε_0 este constanta dielectrică. În anumite condiţii concrete cum ar fi P substituit în Si sau As în Ge această formulă este corectă deoarece o singură sarcină suplimentară e interacţionează cu sarcina pozitivă. Introducînd (IV.30) în (IV.29) se obţine

$$\left[\nabla^2 - 2m^*\left(\frac{ze^2}{\varepsilon_0 r} - E_i\right)\right] f_n(r) = 0 \tag{IV.31}$$

ecuaţia identică cu cea a atomului de hidrogen cu masa $m_0 = m^*$ şi $e \to e/\sqrt{\varepsilon_0}$.

Spectrul energetic din ecuaţia (IV.31) este dat de

$$E_i = E_n = \frac{m^* e^4 z^2}{2\varepsilon_0 n^2} \tag{IV.32}$$

iar raza Bohr efectivă

$$a^* = \varepsilon_0/em^* = a_0 \frac{m_0}{m^*}\varepsilon_0 \tag{IV.33}$$

unde a_0 este raza Bohr.

Funcţia $f(r)$ (considerată independentă de indicele de bandă) are forma

$$\vec{f(r)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^{*3}}} e^{-r/a^*}. \tag{IV.34}$$

Dacă se consideră acum razele Bohr

$a^*_{Si} \cong 20\text{Å}$	$a^*_{Ge} \cong 47\text{Å}$
$\varepsilon_{0Si} = 12\text{eV}$	$\varepsilon_{0Ge} = 16\text{eV}$
$m^*_0 = 0{,}31\, m_0$	$m^* = 0{,}17\ m_0$

se obţine pentru starea fundamentală $E = 0{,}029$ eV, care este mult mai mică decît starea fundamentală pentru P, $E = 0{,}044$ eV.

Pentru germaniu $E = 0{,}092$ în bună concordanţă cu nivelul experimental al litiului dar mai mică decît pentru celelalte impurităţi.

Dezacordul dintre rezultatele experimentale şi calculele efectuate în acest model provin din faptul că se lucrează cu un potenţial Coulombian ecranat. Corecţiile care sînt necesare trebuie să ia în considerare vecinătatea ionului de impuritate. Ecuaţia (IV.31) este valabilă pentru $r \gg r_s \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3 = V \text{ atomic}\right)$ dar pentru $r \ll r_s$ conceptul de constantă dielectrică îşi pierde sensul şi (31.IV) nu se menţine valabilă.

Diferitele corecţii date de Kohn şi Csavinszky redefinesc funcţia $f(r)$ sau potenţialul pentru cele două regiuni reuşind să obţină rezultate mult apropiate faţă de cele experimentale.

2.3. CALCULUL NIVELELOR ACCEPTOARE

Metodele prezentate în (2.2) oferă posibilitatea calculului structurii de bandă şi în materialele semiconductoare. În cazul semiconductorilor cunoscuţi cum sînt germaniul şi siliciul structurile de benzi sînt date în fig. IV.5 şi fig. IV.6.

Din analiza acestor rezultate se constată că atît pentru germaniu cît şi pentru siliciu maximul benzii de valenţă se situează în punctul $\vec{k}=0$, starea $\Gamma_{25'}$ fiind triplu degenerată cînd se neglijează cuplajul spin-orbită. Minimul benzii de conducţie la germaniu este în lungul direcţiei (111) în L_1 la 0,744 eV faţă de $\Gamma_{25'}$ centrul zonei. La siliciu minimul benzii de conducţie se aşază pe axa (100) la 0,85 eV faţă de centrul zonei.

Dacă se include şi degenerarea de spin, atît la germaniu cît şi la siliciu (şi neglijînd despicarea spin orbită Δ) starea corespunzătoare maximului benzii de valenţă la $\vec{k}=0$ este de şase ori degenerată. În cazul acestor doi semiconductori nivelele acceptoare sînt situate în banda interzisă, imediat deasupra benzii de valenţă, funcţiile de undă a acestor nivele fiind paralele de unda Bloch a electronilor de la marginea superioară a benzii de valenţă. Ecuaţia (IV.23) poate fi generalizată pentru cazul unei benzi degenerate. Vom analiza degenerarea din punctul $\vec{k}=0$ şi fie $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_r$ funcţiile corespunzătoare acestei degenerări, care satisfac ecuaţia

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 - E_0)\varphi_i = 0 \qquad \text{(IV.35)}$$

iar φ_i funcţiile altor benzi la $\vec{k}=0$ pentru $i \neq g$.

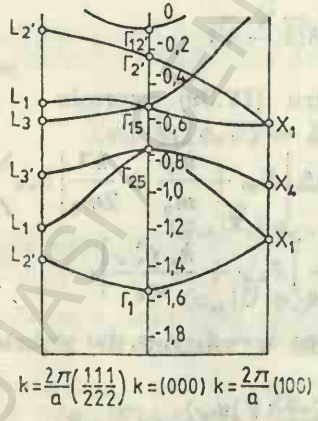


Fig. IV.5

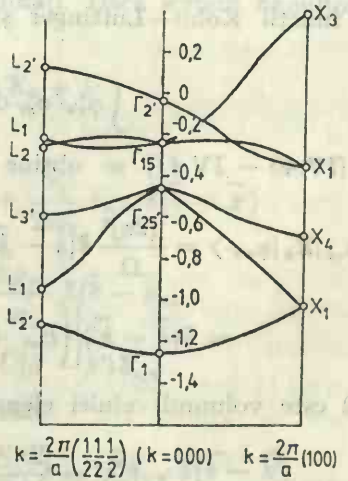


Fig. IV.6

În cazul unui cristal cu centru de simetrie elementele de matrice ale impulsului care leagă diferite funcții de undă φ_j sînt nule. Considerăm acum sistemul complet de funcții de undă φ_{nk} (unde n parcurge indicii i și j)

$$\varphi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, \varphi_{n\vec{k}} \tag{IV.35}$$

și dezvoltăm funcția de undă ψ din ecuația

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + U - E)\psi = 0 \tag{IV.36}$$

după funcțiile $\varphi_{n\vec{k}}$

$$\psi = \sum_{n,\,k} A_n(\vec{k})\, \varphi_n(\vec{k}) \tag{IV.37}$$

Din (IV.36) — (IV.37) se obține ecuația

$$\sum_{n',k'} \langle \varphi_{n\vec{k}} | \hat{\mathcal{H}}_0 + U | \varphi_{nk'} \rangle A_{n'}(\vec{k}) = E A_k(\vec{k}). \tag{IV.38}$$

Calculul elementelor de matrice din (IV.38) se efectuează în felul următor. Se consideră primul termen care are forma

$$\langle \varphi_{nk} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \varphi_{n'k'} \rangle = \int \mathrm{d}\vec{r}\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, u^*_{n0}\, \hat{\mathcal{H}}_0\, e^{i\vec{k}'\vec{r}}\, u_{n'0} =$$

$$= \int \mathrm{d}\vec{r}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}\, u^*_{n0} \left[E_{n'0} + \frac{\vec{k}\vec{p}}{m_0} + \frac{k'^2}{2m_0} \right] u_{n'0} \tag{IV.39}$$

unde E_{n0} este energia Bloch pentru $n = 0$, iar $\hat{p}$ este operatorul impuls $\hat{p} = -i\nabla$.

Funcțiile de undă (IV.35) sînt cazuri particulare ale unor funcții

$$\varphi_{n\vec{k}} = e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}}\, \Psi_{nk_0}(\vec{r}). \tag{IV.40}$$

numite funcții Kohn—Luttinger și care formează un sistem ortonormat adică

$$\int \varphi^*_{n'k'}\, \varphi_{nk}\, \mathrm{d}\vec{r} = \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \tag{IV.41}$$

Din (IV.40 — IV.41) se obține pentru (IV.39) expresia

$$\langle \varphi_{nk} | \mathcal{H}_0 | \varphi_{n'k'} \rangle = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\, \delta(\vec{k} - \vec{k}') \left\langle u^*_{n0} \left| E_{n0} + \frac{\vec{k}'\vec{p}}{m_0} + \frac{k'^2}{2m_0} \right| u_{n'0} \right\rangle =$$

$$= \delta(\vec{k} - \vec{k}') \left| \left(E_{n0} + \frac{k^2}{2m_0} \right) \delta_{n,n'} + \frac{k_\alpha\, p^\alpha_{n,n'}}{m_0} \right|, \tag{IV.42}$$

unde Ω este volumul celulei elementare, $\alpha = x, y, z$, iar

$$p^\alpha_{n,n'} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \langle u^*_{n0} | -i\nabla | u_{n0} \rangle.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Elementele de matrice $p^{\alpha}_{n,m}$ au proprietățile

$$p^{\alpha}_{n,n} = 0$$

deoarece $p^{\alpha}_{n,n} = m_0 \frac{\partial E_0}{\partial k_\alpha} = 0$ la valoarea minimă, iar pentru cristalele cu simetrie sferică

$$p^{\alpha}_{n,n'} = p^{\alpha}_{n',n} = (p^{\alpha}_{n,n'})^*.$$

Elementul de matrice conținînd interacția în ecuația $\langle \varphi_{nk} | U | \varphi_{n'k'} \rangle$ se transformă ținînd seama de (IV.41) rezultînd

$$\langle \varphi_{nk} | U | \varphi_{n'k'} \rangle = \delta_{n,n'} U(\vec{k} - \vec{k}'). \tag{IV.43}$$

Din (IV.42) și (IV.43) se obține în locul ecuației (IV.38) ecuația

$$\left[E_{n0} + \frac{k^2}{2m_0}\right] A_n(k) + \sum_{n \neq n'} \frac{k_\alpha p^{\alpha}_{n,n'}}{m_0} A_{n'}(k) + \sum_k U(k - k') A_n(k') = E A_n(k). \tag{IV.44}$$

Această ecuație cuprinde termenii interbenzi conți nuți în operatorul $p^{\alpha}_{n,n}$ și din acest motiv este dificil de adus la o formă convențională (IV.24). Eliminarea acestor termeni este posibilă în ipoteza că singurii termeni care sînt importanți sînt cei cu vectorul k mic, încît termenii în k^2 să fie neglijabili.

În această aproximație se poate găsi o transformare unitară S definită prin

$$\Psi = e^{iS} T$$

$$\mathcal{H} = ET, \quad \bar{\mathcal{H}} = e^{-iS} \hat{\mathcal{H}} e^{iS} \tag{IV.45}$$

astfel încît acești termeni să fie eliminați. Dacă scriem hamiltonianul $\hat{\mathcal{H}}$ sub forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 + U \tag{IV.46}$$

se obține

$$\langle \varphi_{nk} | \hat{\mathcal{H}}_1 | \varphi_{n'k'} \rangle = E_n(0) + \frac{k_2}{2m_0} \delta_{n,n'} \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

$$\langle \varphi_{nk} | \hat{\mathcal{H}}_2 | \varphi_{n'k'} \rangle = \frac{\vec{k} \vec{p}_{nn'}}{m_0} \delta(\vec{k} - \vec{k}_0)$$

$$\langle \varphi_{nk} | U | \varphi_{n'k'} \rangle = U(k - k') \delta_{n,n'}$$

iar elementele de matrice a lui S sînt

$$\langle \varphi_{nk} | S | \varphi_{n'k'} \rangle = i \frac{\langle \varphi_{nk} | \hat{\mathcal{H}}_2 | \varphi_{n'k'} \rangle}{E^0_n - E^0_{n'}} = \frac{i\vec{k} \vec{p}_{n,n'} \delta(\vec{k} - \vec{k}')}{E^0_n - E^0_{n'}}. \tag{IV.47}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hamiltonianul $\bar{\mathcal{H}}$ se exprimă din (IV.45) și (IV.46) sub forma

$$\bar{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}} + U + i[U, S] \tag{IV.48}$$

și dacă se neglijează termenii de ordinul doi în „k'' din relațiile (IV.44)—(IV.48) rezultă

$$\left[E_n^0 + \frac{k^2}{2m} + \sum_{n''} \frac{(\vec{k}\,\vec{p}_{n,n''})(\vec{k}\,\vec{p}_{n'',n})}{m_0(E_n^0 - E_{n''}^0)} - E\right] C_n(k) + \sum_{k'} U(\vec{k} - \vec{k}') \cdot C_n(k') = 0 \tag{IV.49}$$

unde

$$C_n(k) = \mathrm{e}^{-iS} A_n(k).$$

Pentru cazul sistemului degenerat descris de funcțiile φ_j din (IV.35), ecuația (IV.49) devine

$$\sum_{j'} \left[E_0\,\delta_{jj'} + \frac{k^2}{2m_0}\,\delta_{jj'} + \frac{1}{m_0} \sum_i \frac{k_\alpha\, p_{ij}\, k_\beta\, p_{ij'}}{E_0 - E_i}\right] C_{j'}(k) +$$

$$+ \int \mathrm{d}\vec{k}'\, U(\vec{k} - \vec{k}')\, C_j(k') = E\, C_j(k) \tag{IV.50}$$

sau mai condensat

$$\sum_{j=1}^{r} (D_{j,j'}^{\alpha,\beta}\, k_\alpha\, k_\beta)\, C_{j'}(\varkappa) + \int \mathrm{d}u'\; U(\varkappa, \varkappa')\, C_j(\varkappa') = (E - E_0)\, C_j(\varkappa) \tag{IV.51}$$

unde

$$D_{j,j'}^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2m}\,\delta_{jj'}\,\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2m_0^2} \sum_i \frac{p_{ji}^{\alpha}\, p_{ij'}^{\beta}}{E_0 - E_i}. \tag{IV.52}$$

Introducînd funcția

$$F_j(\vec{r}) = \int \mathrm{d}\vec{k}\; \mathrm{e}^{i\vec{k}\vec{r}}\, C_j(\vec{k}) \tag{IV.53}$$

din (IV.52) se obține ecuația

$$\sum_{j=1}^{n} [D_{j,j'}^{\alpha,\beta}\,(-i\nabla_\alpha)\,(-i\nabla_\beta) + U(r)\delta_{jj'}]\, F_{j'}(\vec{r}) = (E - E_0) F_j(\vec{r}) \tag{IV.54}$$

unde

$$\Psi = \sum_{j=1}^{r} F_j(\vec{r})\; \varphi_j(\vec{r}). \tag{IV.55}$$

Cu aceste rezultate vom trece la analiza problemei stărilor acceptoare pentru nivelele apropiate de zona de valență care, după cum am precizat, în cazul în care interacția spin-orbită se neglijează, starea cu $\vec{k} = 0$ este de șase ori degenerată. Dacă se consideră interacția spin-orbită în punctul $\vec{k} = 0$, banda de valență este despicată într-o bandă de patru ori degenerată și o altă bandă dublu degenerată, situată mai jos cu Δ, unde Δ este despicarea spin-orbită.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă despicarea spin orbită Δ este mult mai mare decît energia de legătură a stării acceptoare, numai stările de patru ori degenerate vor da o contribuție importantă, banda dublu degenerată putînd fi neglijată.

Un exemplu bun îl oferă germaniu pentru care $\Delta = 0{,}29$ eV. În cazul siliciului $\Delta/E \sim 1$ și vor trebui luate în considerare toate stările. În ecuația (IV.54) vom considera pentru $U(r)$ un potențial coulombian de forma (IV.30) cu $Z = 1$. Ecuația (IV.54) are forma

$$\sum_{j'=1}^{r}\left[D_{j,j'}^{\alpha,\beta}\left(-i\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right)\left(-i\frac{\partial}{\partial x_\beta}\right)-\left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}+E\right)\delta_{jj'}\right]F_{j'}(r)=0 \quad \text{(IV.56)}$$

unde r este degenerarea benzii de valență. Funcția de undă pentru nivelele acceptoare va avea forma

$$\Psi=\sum_{j=1}^{r}F_j(r)\,\Psi_{vj}(\vec{r}) \quad \text{(IV.57)}$$

unde $\Psi_{vj0}(\vec{r})$ sînt funcțiile Bloch ale benzii de valență pentru $\vec{k}=0$, pentru un cristal semiconductor neperturbat de impuritate, iar $F_j(\vec{r})$ sînt soluțiile sistemului (IV.56) care modulează funcția de undă (IV.57). Rezolvarea sistemului (IV.56) este extrem de dificilă și o metodă întrebuințată în astfel de cazuri este tehnica variațională. Astfel funcția de undă $F_j(\vec{r})$ se dezvoltă după armonice sferice

$$F_j(\vec{r})=\sum_{l,\,m}f_{l,m}^{j}(\vec{r})\,Y_{l,m}(\theta,\,\varphi) \quad \text{(IV.58)}$$

Din invarianța la inversiune a ecuației (IV.56) rezultă că $F_j(r)$ sînt numai funcții pare sau numai impare. Funcțiile radiale $f_{l,m}^{j}(r)$ se aleg sub form

$$f_{l,m}^{j}(r)=C_{lm}^{j}\,r^{l}\,e^{-r/r_l} \quad \text{(IV.59)}$$

unde $C_{l,m}^{j}$ și r_l sînt parametrii variaționali. Cu această alegere a funcției radiale funcția de undă (IV.57) va avea forma

$$\Psi=\sum_{j}F_j(r)\,\Psi_{vj,0}(r)=\sum_{l}r^{l}\,e^{-r/r_l}\sum_{j,m}C_{l,m}^{j}\,Y_{l,m}(\theta,\,\varphi)\,\Psi_{vj0}(r) \quad \text{(IV.60)}$$

Pentru a simplifica aspectul matematic al problemei în (IV.60) se face o simetrizare a funcțiilor sferice $Y_{lm}(\theta,\,\varphi)$ după grupul de simetrie. În cazul unui cuplaj spin-orbită slab pentru Si ($\Delta = 0$) se obține:

$$E = 0{,}0537 \text{ eV} \quad \text{și} \quad E = 0{,}0353,$$

după cum masa efectivă este pozitivă, respectiv negativă. Acest calcul conținînd două alternative se efectuează deoarece semnul parametrului masei efective este incert.

Un calcul similar s-a făcut și pentru $\Delta \to \infty$ ceea ce corespunde unui cuplaj spin-orbită puternic. Rezultatele calculate și cele măsurate sînt date în tabelul (IV. 1).

Tabelul IV.1

Impuritatea	Ge				Si			
	B	Al	Ga	In	B	Al	Ga	In
E_{exp}(eV)	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112	0,046	0,057	0,065	0,16
E_{calc}(eV)	0,0094	0,094	0,0094	0,0094	0,053	0,053	0,053	0,053

Calculul energiei nivelelor donoare și acceptoare se bazează în esență pe aceeași metodă și pe aproximații similare. Remarcăm totuși că dezacordul dintre valorile calculate și cele măsurate experimental se datorește faptului că în calcule nu se ține seama de natura impurității și toate impuritățile se descriu prin potențialul coulombian.

2.4. STĂRI DE SUPRAFAȚĂ

În paragrafele precedente au fost examinate nivelele locale determinate prin impurificarea materialelor semiconductoare. O altă categorie de nivele locale o constituie cele care apar la suprafața semiconductorului datorită suprafeței care limitează cristalul. Studiul acestor nivele localizate create de suprafață este foarte important deoarece ele pot juca un rol însemnat în fenomenele de contact, în mecanismele de conductibilitate precum și în alte fenomene fizice în semiconductori.

Pentru simplificare la început vom face abstracție de proprietățile semiconductoare ale solidului considerînd un solid în care potențialul periodic la suprafață se termină asimetric iar atomii sînt la distanțe mari între ei.

O reprezentare schematică a potențialului la suprafața unui solid este dată de figura IV.7. Din figura IV.7. se constată că potențialul periodic la suprafață se termină asimetric iar separarea dintre atomi este mare.

Să considerăm un cristal pentru care potențialul periodic este $U(x)$, constanta de rețea „a", iar în exteriorul cristalului $U(x) = U_0$.

Ecuația lui Schrödinger care descrie mișcarea unidimensională a unui electron într-o astfel de rețea este de forma

$$[\nabla^2 - 2m(U + E)]\,\psi(\vec{r}) = 0,$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad \text{(IV.61)}$$

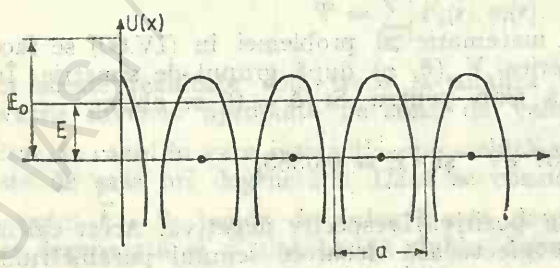


Fig. IV.7

Dacă $E < U_0$ în ecuația (IV.61) soluția pentru $x \leqslant 0$ are forma

$$\psi_1(x) = B \exp x\sqrt{2m(U_0 - E)} \qquad \text{(IV.62)}$$

unde s-a neglijat partea cu argument negativ deoarece, pentru $x \to \infty$, tinde la infinit.

Pentru $U(x)$ soluția ecuației (IV.61) se poate exprima sub forma

$$\psi_2(x) = B_1 U_k(x)\, e^{i\vec{k}\vec{x}} + B_2 U_{-k}(x)\, e^{-i\vec{k}\vec{x}}. \tag{IV.63}$$

Vectorul de undă $\vec{k}$ este considerat o mărime complexă $\vec{k} = \vec{k'} + i\vec{k''}$ și ecuația (IV.63) are forma

$$\psi_2(x) = B_1 U_k(x)\, e^{i\vec{k'}\vec{x}} e^{-\vec{k''}\vec{x}} + B_2 U_{-k}(x)\, e^{-i\vec{k'}\vec{x}} e^{\vec{k''}\vec{x}} \tag{IV.64}$$

iar coeficienții B_1 și B_2 trebuie astfel aleși încît pentru $x \to \pm\infty$ $\psi(x)$ să fie finită.

În $x = 0$ racordarea funcțiilor de undă ψ_1 și ψ_2 se face prin condițiile

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0} \tag{IV.65}$$

și din (IV.62) și (IV.63) se obține

$$B_1 U_k(0) + B_2 U_{-k}(0) = 0,$$

$$B_1[U_k'(0) + ikU_k(0)] + B_2[U_k'(0) - iU_{-k}(0)] = B\sqrt{2m(U_0 - E)}, \tag{IV.66}$$

k fiind real, $E(k)$ aparține uneia dintre benzile energetice ale cristalului perfect și funcția ψ_2 este finită pentru $x \to \infty$, dacă $B_1 \neq 0$, $B_2 \neq 0$.

În această aproximație cele două ecuații liniare (IV.66) conținînd trei mărimi necunoscute, au totdeauna soluție. Deci toate stările electronului care există în cristalul ideal pot exista și în cristalul semiconductor. Dacă vectorul u este complex, iar energia corespunzătoare $E(\vec{k})$ se situează în zona de energie interzisă, pentru ca ψ_2 să rămînă finit în limita $x \to \infty$ este necesar ca $B_2 = 0$. În acest caz (IV.66) se transformă într-un sistem liniar cu necunoscutele B_1 și B_2, iar pentru a avea soluții diferite de zero este necesar ca determinantul acestui sistem să fie zero. În acest caz din (IV.66) obținem $B = B_1 U_k(0)$ iar din a doua, ecuația

$$E = U_0 - \frac{1}{2m}\left[\frac{U_k'(0)}{U_k(0)} + ik\right]^2 \tag{IV.67}$$

unde

$$\vec{k} = \vec{k'} + i\vec{k''} \quad (\vec{k''} \geqslant 0).$$

Din relația (IV.67) se constată că energia stărilor de suprafață depinde de forma potențialului periodic $U(x)$ pentru $x = 0$. Tamm a arătat că în cazul unui model Kroning—Penny în fiecare bandă de energie interzisă există o stare locală care este descrisă de o funcție de undă ce descrește exponențial cu x, iar în cristal $B_2 = 0$.

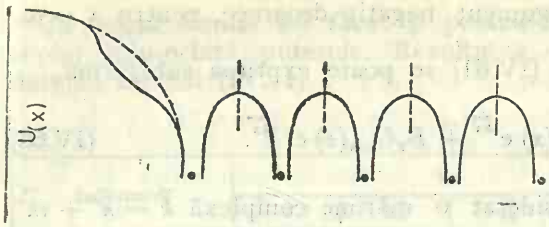


Fig. IV.8

În cazul în care potențialul periodic se termină simetric la suprafață iar atomii sînt foarte apropiați se obțin stări de tip Shockley. În figura IV.8 este dată forma potențialului $U(x)$ pentru cele două tipuri de stări.

O imagine care clarifică rolul stărilor de suprafață de tip Tamm în semiconductori este următoarea: să considerăm aceste stări ca fiind determinate de legăturile nesatisfăcute ale atomilor de la suprafața semiconductorului. Astfel de legături pot captura electroni, ele comportîndu-se ca niște centre de captură cu anumite nivele energetice.

Densitatea stărilor Tamm poate fi calculată ca $(10^{22})^{2/3} - 10^{15}/cm^2$, experimental constatîndu-se dezacorduri esențiale în sensul că ea este de fapt mult mai mică. Aceasta se datorește faptului că stările Tamm (stări intrinseci cristalului) sînt în general mascate de alte tipuri de stări determinate de defecte superficiale sau de impurități de la suprafața semiconductorului. Aceste stări schimbă greu purtători cu volumul cristalului și se numesc *stări lente* în timp ce stările Tamm schimbă purtători mai repede și se mai numesc stări *superficiale rapide*; avînd un caracter acceptor.

Pentru a elucida efectul stărilor de suprafață asupra unui semiconductor să considerăm modelul din fig. IV.8. în care la suprafața unui semiconductor de tip n se consideră niște stări acceptoare. Electronii dintr-un strat superficial de grosime „l" sînt capturați de stările de suprafață astfel că stratul devine mai sărac în electroni. Suprafața se încarcă negativ, iar în strat ia naștere o sarcină spațială pozitivă (datorită donorilor rămași necompensați) și apare astfel un cîmp electric E, care la un moment dat se opune acumulării de sarcini pe suprafață. Apare astfel un echilibru termic cînd nivelul Fermi este același pentru restul volumului cristalului și la suprafața lui. Efectul variației numărului de electroni în stratul de grosime l duce la curbarea benzilor de valență și de conducție iar potențialul $\varphi(x)$ al sarcinii spațiale se determină din ecuația lui Poisson și condiția $\varphi(x = 0) = \varphi_s$. Influența potențialului $\varphi(x)$ din stratul de suprafață asupra numărului de purtători va fi discutată în capitolul următor.

2.5. NIVELE EXCITONICE

Nivelele excitonice, denumite și *excitoni*, sînt stări excitate ale electronilor în cristale semiconductoare și izolatoare. În astfel de cristale stările excitate sînt separate de starea fundamentală prin banda de energie interzisă. De exemplu la $T = 0$ într-un cristal de Ge, considerat perfect, toate stările din banda de valență sînt ocupate, ceea ce corespunde stării fundamentale. Toate stările din banda de conducție sînt goale și formează stările excitonice. În metale această separare între starea fundamentală și stările excitate nu există și electronii pot fi continuu accelerați la stări de energie mai mare și astfel este puțin probabilă formarea

unei stări excitonice, exceptînd supraconductorii care prezintă o bandă de energie interzisă.

Stările excitate care interesează în fizica semiconductorilor sînt cele populate cu electroni. Excitarea stărilor electronice în semiconductori și izolatori transparenți la lumină se face cu radiație luminoasă cu frecvența de ordinul $\nu \sim E_g$, unde E_g este energia de prag; dincolo de această frecvență aceste stări încep să absoarbă. Absorbția radiației luminoase este legată de tranziția electronilor din banda de valență în banda de conducție. Experiența a arătat că pentru unele materiale semiconductoare absorbția luminii nu este însoțită de fotoconducție adică nu se generează purtători liberi de sarcină.

Aceasta se datorește următorului fenomen; dacă o cuantă de lumină este absorbită de un electron care se află în starea fundamentală, acesta trece pe o stare excitată iar în locul lui rămîne o gaură. Între electron și gaură se exercită o interacție coulombiană care generează o stare legată. Un astfel de sistem *electron-gaură* aflat în interacție se numește *exciton*. Excitonii fiind neutri din punct de vedere electric nu participă la conducție. Excitonii localizați în vecinătatea atomului de la care au luat naștere, dar se pot deplasa de la atom la atom prin transfer rezonant se numesc *excitoni de tip Frenkel*. Astfel de excitoni sînt întîlniți în cristale izolatoare, mai ales în halogenuri alcaline. Acești excitoni au o rază de acțiune mică. Nu se poate vorbi de apartenența unui electron la un atom, dar dacă se consideră că electronul se află în banda de conducție, iar gaura în banda de valență, excitonul se *numește de tip Wannier*.

În studiul excitonilor este importantă funcția de undă a sistemului electron-gaură și spectrul energetic corespunzător. Vom analiza interacțiunea electron-gaură în semiconductori pornind de la ecuația Schrödinger

$$\left[\varepsilon_c(-i\nabla_n) - \varepsilon_v(-i\nabla_p) - \frac{e^2}{\varepsilon_0|\vec{r}_n - \vec{r}_p|} - E\right]\psi(\vec{r}_n, \vec{r}_p) = 0 \quad \text{(IV.68)}$$

unde ε_c și ε_v este energia cinetică a electronilor din banda de conducție de vector de undă $\vec{k}_n$; respectiv energia cinetică a golurilor din banda de valență de vector de undă $\vec{k}_p$.

Dacă minimul energiei $\varepsilon_c(\vec{k}_p)$ și maximul energiei $\varepsilon_v(\vec{k}_p)$ sînt în centrul zonei Brillouin iar electronii respectiv golurile au masele efective m_n și m_p, atunci în apropierea punctelor de extremum avem

$$\varepsilon_c(k_n) = \varepsilon_c(0) + \frac{k_n^2}{2m_n}, \quad \varepsilon_v = \varepsilon_v(0) - \frac{k_p^2}{2m_p}$$

iar ecuația (IV.68) devine

$$\left[-\frac{1}{2m_n}\nabla_n^2 - \frac{1}{2m_p}\nabla_p^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0|r_n - r_p|} - E\right]\psi(\vec{r}_n, \vec{r}_p) = 0 \quad \text{(IV.69)}$$

unde $E_G = E_c(0) - \varepsilon_v(0)$ iar ε_0 este constanta dielectrică a mediului. Dacă se introduce raza vectoare a centrului de masă

$$\vec{R} = \frac{m_n\vec{r}_n + m_p\vec{r}_p}{m_n + m_p}, \qquad \vec{r} = \vec{r}_n - \vec{r}_p$$

ecuația (IV.69) se poate transcrie sub forma

$$\left[-\frac{1}{2M}\nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}\right]\psi(R, r) = (E - E_G)\,\psi(R, r) \qquad \text{(IV.70)}$$

unde

$$M \equiv \frac{m_n\, m_p}{m_n + m_p} \qquad 1/\mu = 1/m_n + 1/m_p.$$

Dacă factorizăm funcția ψ

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\,\varphi(\vec{r}) \qquad \text{(IV.71)}$$

din (IV.70) obținem

$$-\frac{1}{2M}\frac{1}{\chi(R)}\nabla_R^2\,\chi(R) - \frac{1}{\varphi(R)}\left[\frac{1}{2\mu}\nabla_r^2\,\varphi(r) + \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}\varphi(r)\right] = E - E_g, \qquad \text{(IV.72)}$$

ecuație care se transcrie sub forma

$$-\frac{1}{2M}\nabla_R^2\,\chi(R) = W\,\chi(R) \qquad \text{(IV.73)}$$

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_r^2\,\varphi(r) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}\varphi(r) = \varepsilon\,\varphi(r) \qquad \text{(IV.74)}$$

unde

$$W + \varepsilon = E - E_G.$$

Ecuația (IV.74) descrie mișcarea unei particule libere de energie

$$W = K^2/2M$$

unde $\vec{K}$ este vectorul unei unde plane care corespunde mișcării libere a electronului. Din a doua ecuație vom obține starea legată electron-gaură $\varepsilon = \varepsilon_t$ sub forma

$$e_t = -\frac{13{,}5}{n^2}\left(\frac{\mu^*}{m}\right)\frac{1}{\varepsilon_0^2}$$

raza excitonului fiind $1/me^2\left(\frac{m}{\mu}\right) = 0{,}53\left(\frac{m}{\mu}\right)\varepsilon_0$Å unde m este masa electronului în vid. Această descriere este valabilă pentru excitonii de rază mare (excitoni de tip Tamm).

Descrierea excitonilor de rază mică (de tip Frenkel) se va face în aproximația electronilor puternic legați. Pentru calculul concret al nivelelor energetice se folosește aproximația Hartree—Fock. Considerăm ecuația Schrödinger care descrie un sistem format dintr-un electron aflat într-o rețea cubică. Fie starea electronului neperturbat aflat în nodul „l" care interacționează cu electronii din nodurile „n" a rețelei. În acest caz energia ε_0 și funcția de undă $\psi_n(\vec{r}_l)$ se determină din ecuația

$$\hat{\mathcal{H}}_n\,\psi_n(\vec{r}_l) = \varepsilon_0\,\psi_n(\vec{r}_l) \qquad \text{(IV.75)}$$

unde

$$\hat{\mathcal{H}}_n = -\frac{1}{2m}\nabla_l^2 + U_n(\vec{r}_l) \tag{IV.76}$$

∇_l^2 fiind operatorul Laplace pentru electronul în starea l, $U_n(\vec{r}_l)$ potențialul acestui electron în nodurile „n", ε_0 energia stării fundamentale.

Funcțiile $\psi_n(\vec{r}_l)$ sînt de fapt funcții Wannier și satisfac condițiile

$$\int \psi_n^*(\vec{r}_l)\,\psi_{n'}(\vec{r}_l)\,d\tau_l = \delta_{nn'} \tag{IV.77}$$

iar $d\tau_l = dx_l\,dy_l\,dz_l$. Dacă interacția spin-orbită este suficient de mică pentru a se neglija, funcția de undă pentru sistemul de N electroni trebuie să fie antisimetrică. O astfel de funcție de undă, după cum se știe, are forma

$$\Phi(1, 2, \ldots, N) = \frac{1}{\sqrt{N}}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \ldots & \psi_1(N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \ldots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

N fiind numărul de atomi din rețea.

Din (IV.77) se obține

$$\int \Phi^*(1, 2, \ldots, N)\,\Phi(1, 2, \ldots, N)\,d\tau_1\,d\tau_2 \ldots d\tau_N = \int \Phi^*\,\Phi\,d\tau = 1$$

unde

$$d\tau = d\tau_1\,d\tau_2 \ldots d\tau_N$$

Să considerăm acum sistemul format din N electroni

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{n=1}^{N} \hat{\mathcal{H}}_n + V(1, 2, \ldots, N) \tag{IV.78}$$

unde $\sum_{n=1}^{N} \hat{\mathcal{H}}_n = \hat{\mathcal{H}}_0$ este hamiltonianul neperturbat iar $V(1, 2, \ldots N)$ interacțiunea dintre cei N electroni. În aproximația de ordin zero energia sistemului este

$$E_0 = \int \Phi^*\,\hat{\mathcal{H}}_0\,\Phi\,d\tau = N\,\varepsilon_0 \tag{IV.79}$$

Corecția de ordinul întîi în energie are forma

$$E_1 = \int \Phi^*\,\hat{\mathcal{H}}_0\,\Phi\,d\tau \tag{IV.80}$$

și poate fi considerată ca prin ordin în teoria perturbațiilor.

Dacă starea „l" a unui electron din nodul „n" este descrisă de funcția de undă ψ_n', soluție a ecuației

$$[\hat{\mathcal{H}} - \varepsilon_1]\psi_n' = 0 \tag{IV.81}$$

BCU ASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

funcţia de undă $\Phi_n(1, 2, \ldots, N)$ fiind

$$\Phi_n(1, 2, \ldots, N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \ldots & \psi_1(N) \\ \psi_n'(1) & \ldots & \psi_n'(N) \\ \psi_N(1) & \ldots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \tag{IV.82}$$

Această funcţie de undă caracterizează un sistem de electroni excitaţi în cele „n" locuri a reţelei cristaline şi satisface condiţia de ortonormare

$$\int \Phi_m^* \Phi_n \, d\tau_1 \ldots d\tau_N = \delta_{m,n}.$$

Cu ajutorul relaţiei (IV.82) putem construi funcţia de undă care defineşte cele N stări excitate localizate în cele N noduri ale reţelei cristaline.

Această funcţie va avea forma

$$\Phi'(1, 2, \ldots, N) = \sum_{n=1}^{N} C_n \Phi_n(1, 2, \ldots, N)$$

unde C_n sînt coeficienţi ce pot fi determinaţi pe baza teoriei perturbaţiilor iar $\Phi_n(1, 2, \ldots N)$ este dată de (IV.82).

Pentru a determina energia stărilor excitate şi coeficienţii C_n să analizăm cantitatea $\hat{\mathcal{H}}_0 \Phi_n$, unde hamiltonianul $\hat{\mathcal{H}}_0$ se poate descompune în N hamiltonieni uniparticulă.

Într-adevăr ţinînd seama de relaţia prin care se defineşte avem

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \Phi_N = \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathcal{H}}_i(i) \Phi_N$$

$$\Phi_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p} (-1)^{[p]} \hat{P}\{\psi_1(p_1) \ldots \psi_n'(p_n) \ldots \psi_N(p_N)\} \tag{IV.83}$$

unde $[P]$ este suma tuturor permutărilor coordonatelor p_i. Operatorul $\hat{\mathcal{H}}_i(l)$, $(l = 1, 2, \ldots N)$ acţionează în mod diferit asupra funcţiei de undă formată din produsul $\{\psi_1(p_1) \ldots \psi_n'(p_n) \ldots \psi_N(p_N)\}$. În cazul 1) $p_n = l$ funcţia de undă se înmulţeşte cu ε_1, iar în cazul 2) $p_n \neq 1$ se obţine funcţia de undă înmulţită cu ε_0. Deci

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \Phi_N = [(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1] \Phi_N \tag{IV.84}$$

iar energia stărilor excitate este

$$\int \Phi^{*\prime} \hat{\mathcal{H}}_0 \Phi' \, d\tau = \sum_m \sum_n C_m^* C_n \int \Phi_m^* \hat{\mathcal{H}}_0 \Phi_n \, d\tau =$$

$$= [(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1] \sum_m \sum_n C_m^* C_n \delta_{m,n} = \tag{IV.85}$$

$$= [(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1] \sum_n |C_n|^2 = [(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1]$$

dacă funcţiile Φ' se normează la unitate sau $\sum_n |C_n|^2 = 1$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinînd seamă de acest rezultat vom trece la a determina valori proprii ale hamiltonianului (IV.78). Ecuaţia Schrödinger are forma

$$[\hat{\mathcal{H}}_0 + V(1, 2, \ldots, N) - W]\psi = 0 \tag{IV.86}$$

iar dacă aproximăm funcţia ψ cu Φ' obţinem

$$\sum_n C_n\{[(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1]\Phi_n + V\Phi_n\} = W\sum_n C_n\,\Phi_n. \tag{IV.87}$$

În această ecuaţie înmulţind cu Φ_m^* şi integrînd după coordonate se obţine

$$\sum_{n=1}^{N} C_n\,V_{mn} - E'C_m = 0 \tag{IV.88}$$

unde

$$V_{mn} = \int \Phi_m^*\,V\,\Phi_n\,d\tau$$

iar

$$E' = W - [(N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1].$$

Valorile proprii ale ecuaţiei (IV.88) se obţin din ecuaţia secular㠄

$$\begin{vmatrix} (V_{11} - E') & V_{12} & \ldots & V_{1N} \\ V_{21} & (V_{22} - E') & \ldots & V_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_{N1} & V_{N2} & \ldots & (V_{NN} - E') \end{vmatrix} = 0 \tag{IV.89}$$

şi cele N soluţii ale ecuaţiei constituie *spectrul excitonilor Frenkel* al cristalului. În aproximaţia unielectronică

$$C_n = C_0\,e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \tag{IV.90}$$

ecuaţia (IV.88) devine

$$E' = \sum_n \frac{C_n}{C_m} V_{mn} = \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)}\,V_{mn} \tag{IV.91}$$

şi ţinînd seama de invarianţa la translaţie

$$E' = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n}\,V_{0n} \tag{IV.92}$$

iar dacă se consideră $V_{0n} = V_0$ rezultă

$$E' = -2V_0[\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z] \tag{IV.93}$$

relaţie similară cu cea obţinută pentru electroni în aproximaţia legăturii tari.

Din această relaţie se obţine masa efectivă şi viteza excitonilor

$$m_i^* = \frac{1}{2V_0\,a^2} \tag{IV.94}$$

$$V_i = 2V_0 a[\sin ak_x\,\vec{i}_0 + \sin ak_y\,\vec{j}_0 + \sin ak_z\,\vec{k}_0]$$

care sînt de ordinul de mărime al electronilor şi golurilor.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.6. POLARONI

În cristale ionice pot apărea stări deosebite ale electronilor de conducție numite *polaroni* rezultate din polarizarea rețelei ionice de către electronul de conducție. Starea electronului localizat prin acest mecanism este echivalentă cu a unui electron într-o groapă de potențial. Problema este de fapt selfconsistentă din punctul de vedere al mecanicii cuantice; localizarea electronului duce la polarizarea cristalului iar polarizarea duce la localizarea electronilor. Dacă extinderea funcției de undă a electronului polarizat este mare comparativ cu valoarea constantei de rețea, polaronul se numește *polaron mare*, iar cristalul ionic se poate descrie ca un mediu dielectric continuu. Trebuie menționat că datorită mișcării electronilor în rețeaua cristalină descrisă de un potențial periodic, groapa de potențial este generată numai de ionii grei ai rețelei cristaline. Ecuația care descrie mișcarea electronilor în rețeaua cristalină ținînd seama de polarizare are forma

$$\{\nabla^2 - 2m[V(\vec{r}) + U(\vec{r}) + E]\}\Psi(\vec{r}) = 0 \qquad \text{(IV.95)}$$

unde $V(r)$ reprezintă potențialul periodic al rețelei, $U(r)$ energia electronilor datorită efectului de polarizare iar E este valoarea proprie a ecuației. Pentru polaroni mari (cu rază mare) $V(r)$ se poate neglija înlocuind masa m cu masa efectivă m^*, obținîndu-se din (IV.95) ecuația

$$\{\nabla^2 - 2m^*[U(\vec{r}) + E]\}\Psi = 0. \qquad \text{(IV.96)}$$

Ecuația (IV.86) se poate obține din variația funcționalei

$$E[\Psi] = \frac{1}{2m^*}\int (\nabla\Psi)^2\,d\tau + \int U\Psi^2\,d\tau \qquad \text{(IV.97)}$$

și condiția

$$\int \Psi^2\,d\tau = 1. \qquad \text{(IV.98)}$$

Într-adevăr considerînd multiplicatorul Lagrange λ, din (IV.97—IV.98) rezultă

$$\frac{1}{2m}\int 2(\nabla\Psi\,\nabla\delta\Psi)\,d\tau + \int U2\,\Psi\delta\,d\tau - \int \lambda 2\,\Psi\,\delta\Psi\,d\tau = 0. \qquad \text{(IV.99)}$$

Pe baza teoremei lui Green

$$\int (\nabla\Psi\,\nabla\delta\Psi)\,d\tau = \int \delta\Psi\,\nabla^2\Psi\,d\tau + \oint \delta\Psi\,\nabla\Psi\,dS$$

și în limita $S \to \infty$ se obține din (IV.99) ecuația

$$\int\left[-\frac{1}{2m^*}\nabla^2\Psi + U\Psi - \lambda\Psi\right]\delta\Psi\,d\tau = 0 \qquad \text{(IV.100)}$$

ecuație echivalentă cu (IV.96).

Energia de interacțiune a electronului cu mediul cristalin polarizat are forma

$$U_m = \int U\Psi^2\,d\tau \qquad \text{(IV.101)}$$

se poate determina pentru un dielectric continuu. Vectorul inducției electrice al sarcinii $e|\Psi(\vec{r}')|^2 d\tau'$ este definit prin:

$$\vec{D}(\vec{r}) = e\int |\Psi(\vec{r}')|^2 \frac{\vec{r}-\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} d\tau' \qquad \text{(IV.102)}$$

și în cazul unui dielectric omogen nu depinde de constanta dielectrică. Energia dipolilor este $\vec{P}d\tau$ unde $\vec{P}$ vectorul de polarizare, iar $d\tau$ elementul de volum în cîmpul sarcinilor $e|\Psi(\vec{r}')|^2 d\tau$ este

$$-P(\vec{r})\, d\tau\, e|\Psi(\vec{r}')|^2 d\tau' \frac{\vec{r}-\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3}.$$

Prin integrarea pe tot volumul dielectricului, permite calculul expresiei (IV.101) și se obține

$$U_m = -e\iint \vec{P}(\vec{r})\,|\Psi(\vec{r}')|^2 \frac{\vec{r}-\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} d\tau\, d\tau' = \int \vec{D}(r)\,\vec{P}(r)\, d\tau, \qquad \text{(IV.103)}$$

relație care înlocuită în (IV.97) va da

$$E[\Psi] = \frac{1}{2m^*}\int (\nabla\Psi)^2 d\tau - \int (\vec{D}\cdot\vec{P})\, d\tau. \qquad \text{(IV.104)}$$

Vectorul polarizării $\vec{P}$ este definit prin diferența

$$\vec{P} = \vec{P}_0 - \vec{P}_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon^*}\vec{D} \qquad \text{(IV.105)}$$

unde

$$\vec{P}_0 = \frac{\varepsilon-1}{4\pi\varepsilon}\vec{D}$$

$$\vec{P}_e = \frac{n^2-1}{4\pi n^2}\vec{D} \qquad \text{(IV.106)}$$

iar constanta dielectrică efectivă are forma

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}.$$

Înlocuind acum (IV.105) în (IV.104) se obține funcționala

$$J[\Psi] = \frac{1}{2m^*}\int (\nabla\Psi)^2 d\tau - \frac{1}{8\pi\varepsilon^*}\int D^2[\Psi]\, d\tau \qquad \text{(IV.107)}$$

relație din care împreună cu (IV.98) se obține funcția de undă în starea fundamentală a polaronului, Ψ_0 stare căreia îi corespunde energia $E[\Psi_0]$. Pentru funcția Ψ_0 se alege forma

$$\Psi_0 = B(1 + \alpha r + \beta r^2)\, e^{\alpha r} \qquad \text{(IV.108)}$$

BCUAIȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde α şi β sînt parametrii variaţionali iar B este constanta de normare. Înlocuind (IV.108) în funcţionala (IV.107) şi minimizînd în raport cu Ψ se obţine

$$\Psi_0 = 0{,}12\,\alpha_0^{3/2}\,(1 + \alpha_0 r + 0{,}45\,\alpha_0^2 r^2)\,e^{-\alpha_0 r} \tag{IV.109}$$

unde

$$\alpha_0 = \frac{1}{r_0} = 0{,}66\,\frac{m^* e^2}{\varepsilon^*}. \tag{IV.110}$$

Energia proprie (IV.97) se poate calcula din (IV.106) şi (IV.112) şi se obţine

$$E_0 = E[\Psi_0] = 0{,}164\,\frac{m^* e^4}{\varepsilon^{*2}}. \tag{IV.111}$$

Energia stării fundamentale a polaronilor mari poate fi calculată şi din consideraţii simple. Considerăm energia electronului în groapa de potenţial de adîncime r

$$T = \frac{\pi^2}{2m^* r^2}, \qquad \hbar = 1 \tag{IV.112}$$

şi energia potenţială

$$U_m \cong -\frac{e^2}{\varepsilon^* r} \tag{IV.113}$$

Minimul energiei $E = T + U_m$ se obţine la

$$r_0 = \frac{\pi^2 \varepsilon^*}{m^* e^2} \tag{IV.114}$$

şi are valoarea

$$E_0 = -\,0{,}051\,\frac{m^* e^4}{\varepsilon^{*2}}. \tag{IV.115}$$

Din comparaţia rezultatelor obţinute în cele două moduri: metoda variaţională şi modelul electronului în groapa de potenţial rezultă două rezultate (IV.111) şi (IV.115) care diferă numai prin valoarea unei constante numerice.

Condiţia de realizare a legăturii polare este ca mişcarea electronului în groapa de potenţial să fie mult mai rapidă decît mişcarea ionilor (aproximaţia adiabatică)

$$\frac{r_0}{v} \ll \frac{1}{\omega} \tag{IV.116}$$

unde v este viteza electronului, ω frecvenţa limită de oscilaţie a ramificaţiei optice a oscilaţiilor ionilor.

Lungimea de undă asociată cu aceşti electroni este

$$\lambda = r_0 \ll \frac{v}{\omega} = l$$

unde l este parcursul liber mediu.

Energia cinetică în cazul acestor electroni este

$$T_0 = \frac{1}{2} m^* v^2$$

iar din ecuația (IV.116) ținînd seama de (IV.112) se obține

$$\frac{1}{\pi^3} \frac{m^* e^4}{\varepsilon^{*2}} \cdot \frac{1}{\omega} = \frac{2|E_0|}{\omega} \gg 1. \tag{IV.117}$$

Introducînd parametrul

$$\alpha^2 = \frac{\pi^2 |E_0|}{\omega} = \frac{m^* e^4}{2 \varepsilon^{*2} \omega}$$

energia stării fundamentale devine

$$E_0 = -\frac{1}{\pi^2} \alpha^2 \omega \cong -\frac{1}{10} \alpha^2 \omega \tag{IV.118}$$

cu condiția

$$\alpha \gg 1. \tag{IV.119}$$

În cazul $\alpha \ll$ se obțin tot stări legate ale electronului în rețeaua cristalină polarizată care se numesc *polaroni mici* (sau polaroni în aproximația legăturii slabe).

Pentru a trata polaronii mici este necesar să se analizeze la început acțiunea cîmpului electric asupra rețelei cristaline pentru a obține polarizarea $\vec{P}$. Să considerăm un cristal ionic format din ioni de mase m_+, m_-, sarcini $\pm e$, deplasările U_+ și U_- ale ionilor în prezența cîmpului electric E_e. Ecuațiile care descriu aceste deplasări sînt

$$\begin{aligned} m_+ \frac{d^2 U_+}{dt^2} &= -K(U_+ - U_-) + e^* \vec{E}_e \\ m_- \frac{d^2 U_-}{dt^2} &= -K(U_- - U_+) - e^* \vec{E}_e \end{aligned} \tag{IV.120}$$

unde K este constantă elastică, iar E_e este cîmpul efectiv care acționează. Introducînd notațiile $m_r^{-1} = m_+^{-1} + m_-^{-1}$ și $\vec{S} = \vec{U}_+ - \vec{U}_-$ ecuațiile (IV.120) pot fi scrise sub forma

$$m_r \frac{d^2 S}{dt^2} = -K\vec{S} + e^* \vec{E}_e. \tag{IV.121}$$

În cazul unei rețele cubice cîmpul efectiv $\vec{E}_e$ are forma

$$\vec{E}_e = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \tag{IV.122}$$

iar polarizarea $\vec{P}$ este

$$\vec{P} = N_0 [e^* \vec{S} + \alpha \vec{E}_e]$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

N_0 fiind numărul de celule în unitatea de volum iar $\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$. Înlocuind în această expresie a polarizării cîmpul efectiv exprimat de (IV.122) se obține

$$\vec{P} = N_0 \frac{e^* \vec{S} + \alpha \vec{E}}{1 + \frac{4\pi N}{3} \alpha}. \tag{IV.123}$$

Semnificația fizică a constantei α se poate elucida dacă relația (IV.123) se compară cu expresia cunoscută

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E}. \tag{IV.124}$$

La frecvențe înalte ($\omega \to \infty$) ionii nu pot urmări variațiile mărimii ω și se poate considera că nu oscilează adică $s \to 0$. Dacă notăm ε_∞ constanta dielectrică la frecvențe mari din (IV.123) și (IV.124) rezultă

$$\alpha = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\frac{4\pi N_0}{3} (\varepsilon_\infty + 2)} \tag{IV.125}$$

și din (IV.123) și (IV.125) se obține

$$\vec{P} = N_0 \frac{e^*(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \vec{S} + \frac{(\varepsilon_\infty - 1)}{4\pi} \vec{E}. \tag{IV.126}$$

Înlocuind această relație în (IV.122) și folosind (IV.121) rezultă ecuația

$$m_r \frac{d^2 \vec{S}}{dt^2} = - m_r \omega_0^2 \vec{s} + e^* \frac{(\varepsilon_\infty + 2)}{3} \vec{E}, \tag{IV.127}$$

unde

$$\omega_0 = \frac{k}{m_r} = \frac{4\pi N_0 c^{*2} (\varepsilon_\infty + 2)}{9 m_r}.$$

Introducînd notația

$$\vec{W} = \sqrt{N_0 m_r}\, \vec{s}$$

se obține

$$\frac{d^2 \vec{W}}{dt^2} = - \omega_0^2 \vec{W} + \sqrt{\frac{N_0}{m_r}}\, e^* \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \vec{E} \tag{IV.128}$$

și

$$\vec{P} = \sqrt{\frac{N_0}{m_i}}\, e^* \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \vec{W} + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \vec{E}. \tag{IV.129}$$

Introducînd acum constanta dielectrică la frecvențe joase ($\omega \to 0$) ε_0 din (IV.124) și (IV.129) se obține

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{N_0}{m_r} e^{*2} \frac{4\pi (\varepsilon_\infty + 2)^2}{9 \omega_0^2}$$

BCU ASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relație din care se poate obține mărimea N_0/m_r și care înlocuită în (IV.129) va duce la valoarea

$$\vec{P} = \omega_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}}\,\vec{W} + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}\,\vec{E} \tag{IV.130}$$

Pentru a descrie modurile de vibrație ale ionilor se introduce pentru vectorul $\vec{\omega}$ descompunerea

$$\vec{W} = \vec{W}_t + \vec{W}_l \tag{IV.131}$$

unde $\vec{W}_t$ și $\vec{W}_l$ satisfac condițiile

$$\nabla \vec{W}_t = 0, \qquad \nabla \vec{W}_l = 0 \tag{IV.132}$$

În lipsa purtătorilor inducția electrică $\vec{D}$ satisface ecuația

$$\nabla \vec{D} = \nabla \vec{E} + 4\pi \nabla \vec{P} = 0$$

Înlocuind în această relație $\vec{P}$ și folosind (IV.132) rezultă

$$\nabla \vec{E} + \frac{\omega_0}{\varepsilon_\infty} \sqrt{4\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}\, \nabla \vec{W}_l = 0$$

expresie din care se obține

$$\vec{E} = -\frac{\omega_0}{\varepsilon_\infty} \sqrt{4\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} \cdot \vec{W}_l. \tag{IV.133}$$

Înlocuind (IV.133) în (IV.130) se obține pentru polarizare expresia

$$\vec{P} = \omega_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}}\,\vec{W} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi\,\varepsilon_\infty}\,\omega_0 \sqrt{4\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}\,\vec{W}_l =$$

$$= \sqrt{\frac{N_0 m_r \omega_l^2}{4\pi\,\varepsilon^*}}\,(U_+ - U_-) \tag{IV.134}$$

Dacă electronii interacționează numai cu oscilațiile optice ale rețelei polarizate atunci în (IV.134) $\vec{W} = \vec{W}_l$. Se consideră acum pentru vectorii $U^k(r)$ $(k = 1, 2)$ care descriu deplasările ionilor de tipul 1 și 2, o descompunere după unde plane

$$U^k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0 m_k}} \sum_{q,j} e_{jk}(\vec{q})\; a_j(\vec{q}, t)\; e^{i\vec{q}\vec{r}}. \tag{IV.135}$$

În limita $q \to 0$ vectorii de polarizare $\vec{e}_{jk}$ sînt reali și ionii oscilează în jurul centrului de greutate al rețelei deci

$$\sqrt{m_1}\,\vec{e}_{j1} + \sqrt{m_2}\,\vec{e}_{j2} = 0$$

modulul lor satisfăcînd condiția

$$e_{j1}^2 + e_{j2}^2 = 1$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din cele două relaţii de mai sus rezultă

$$\vec{e}_{j1} = \sqrt{m_2/(m_1+m_2)}\,\vec{e}_j, \quad \vec{e}_{j2} = -\sqrt{m_1/(m_1+m_2)}\,\vec{e}_j \tag{IV.136}$$

şi folosind acum relaţiile (IV.134—IV.136) se obţine

$$\vec{P} = \sqrt{\frac{\omega_l^2}{4\pi\varepsilon^*}} \sum_{q,j} \vec{l}_j (a_{jq}\, e^{i\vec{q}\vec{r}} + a_{jq}^*\, e^{-i\vec{q}\vec{r}}) \tag{IV.137}$$

unde

$$\omega_l^2 = \varepsilon_0/\varepsilon_\infty .$$

În cele ce urmează se va calcula efectul polarizării reţelei cristaline asupra energiei cinetice a electronului, folosind teoria perturbaţiilor. Termenul care produce perturbaţia este potenţialul Φ generat de polarizarea $\vec{P}$. Legătura dintre cele două mărimi se realizează prin ecuaţia Poisson

$$\nabla^2\Phi = -4\pi\rho = 4\pi\, \mathrm{d}W\, \vec{P} = i\sqrt{\frac{4\pi\,\omega_l^2}{\varepsilon^*}} \sum_{q,j} (\vec{l}_j, \vec{q})\, [a_{jq}\, e^{i\vec{q}\vec{r}} - a_{jq}^+\, e^{-i\vec{q}\vec{r}}] \tag{IV.138}$$

unde $\rho = -\nabla\vec{P}$. Din această relaţie se constată că se produce un cîmp electric de polarizare numai pentru oscilaţiile longitudinale care satisfac relaţia $(\vec{i}_j, \vec{q}) = q$, iar soluţia ecuaţiei (IV.138) are forma

$$\Phi = -i\sqrt{\frac{4\pi\,\omega_l^2}{\varepsilon^*}} \sum_q \frac{1}{q} [a_q\, e^{i\vec{q}\vec{r}} - a_q^*\, e^{-i\vec{q}\vec{r}}] \tag{IV.139}$$

Pentru a determina probabilitatea de tranziţie a unui electron într-o stare excitată cu absorbţia sau emiterea unui fonon se determină elementul de matrice al operatorului $-e\Phi$. Reprezentînd starea electronului prin funcţia Bloch

$$\Psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

elementul de matrice $\langle N_q', \vec{k}' | -e\Phi | N_q, \vec{k}\rangle$ se poate calcula ţinînd seama de (IV.139) şi de proprietăţile

$$\frac{1}{V}\int e^{i(\vec{k}+\vec{q}-\vec{k}')\vec{r}}\, \mathrm{d}\vec{r} = \rho_{\vec{k}',\,\vec{k}+\vec{q}} \tag{IV.140 a}$$

$$\frac{1}{V}\int e^{i(\vec{k}+\vec{q}-\vec{k}')\vec{r}}\, \mathrm{d}\vec{r} = \rho_{\vec{k}',\,\vec{k}-\vec{q}}\,. \tag{IV.140 b}$$

Elementele de matrice pentru operatorii de anihilare şi creare de fononi se calculează imediat

$$\langle N_q' | a_q | N_q\rangle = \sqrt{\frac{N_q}{2\,\omega_l}}, \quad N_q' = N_q - 1 \tag{IV.141 a}$$

$$\langle N_q' | a_q^* | N_q\rangle = \sqrt{\frac{(N_q+1)}{2\,\omega_l}}, \quad N_q' = N_q + 1 \tag{IV.142 b}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinînd seamă de (IV.140) şi (IV.141) se obţine elementul de matrice

$$\langle N'_q, \vec{k} | -e\Phi | N_q, \vec{k} \rangle = \pm i \sqrt{\frac{4\pi e^2 \omega_l}{\varepsilon^*}} \frac{1}{q} \begin{cases} \sqrt{N_q} \\ \sqrt{N_q + 1} \end{cases} \qquad \text{(IV.143)}$$

care va fi folosit în calculul corecţiei la energia electronului datorită interacţiei cu polaronii. Considerînd variaţia energiei cinetice $\varepsilon^0 = k^2/2m$ şi aplicînd teoria perturbaţiilor în aproximaţia temperaturilor foarte joase, deci cînd $N_q = 0$ şi electronul poate numai emite fononi adică $N'_q = N_q + 1 = 1$ şi $\vec{k'} = \vec{K} - \vec{q}$. Formula generală

$$E_n = E_n^0 + \langle n | \hat{\mathcal{H}}' | n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \hat{\mathcal{H}}' | n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \qquad \text{(IV.144)}$$

va fi aplicată, pentru energia cinetică $\varepsilon(k)$, iar datorită faptului că $N'_q = N_q$ termenul diagonal este nul şi

$$\varepsilon(k) = \varepsilon^0 + \sum \frac{|\langle 1, k-q | -e\Phi | 0, k \rangle|^2}{k^2/2m^* - (\vec{k} - \vec{q})^2/2m^* - \omega_l} =$$

$$= -\frac{2\pi e^2 \omega_l}{\varepsilon^*} \int \frac{d\tau_q}{(2\pi)^3} \frac{1}{q} \frac{1}{\left[\omega_l - \frac{1}{2m^*}(2\vec{k}\vec{q} - \vec{q}^2)\right]}. \qquad \text{(IV.145)}$$

Introducînd

$$d\tau_q = 2\pi q^2 \, dq \sin\theta \, d\theta, \quad \vec{K}\vec{q} = kq\cos\theta$$

se obţine din (IV.145) pentru $\varepsilon(k)$ expresia

$$\varepsilon(k) = \frac{k^2}{2m^*} - \alpha\left(\omega_l + \frac{k^2}{12m^*}\right) = -\alpha\omega_l + \frac{k^2}{2m_p} \qquad \text{(IV.146)}$$

unde masa efectivă a polaronului este

$$m_p = \frac{m^*}{1 - \alpha/b} \simeq m^*(1 + \alpha/6). \qquad \text{(IV.147)}$$

Materialele semiconductoare în care apar astfel de polaroni sînt semiconductori de tipul $A^{III}\,B^{V}$ pentru care α variază de la 0,015 (InSb) la 0,080 (InP). Pentru materialele semiconductoare de tipul $A^{II}\,B^{V}$ α variază de la 0,39 (CdTe) la 0,65 (CdS). Pentru calculul coeficientului α la aceste materiale s-a folosit o valoare mică pentru masa efectivă a electronului. În cazul unor materiale ca LiI $\alpha = 2{,}4$ RbBr $\alpha = 6{,}6$ iar pentru masa electronului s-a folosit masa electronului liber.

2.7. NIVELE ADÎNCI ÎN SEMICONDUCTORI

O categorie de impurităţi creează în banda interzisă a semiconductorului nivele care se găsesc la distanţă mare de banda permisă cu care schimbă purtători. În mod convenţional se consideră *adînci* nivelele situate la peste 0,005 eV de banda respectivă, adîncimea maximă posibilă fiind, evident,

egală cu lărgimea benzii interzise. Pentru aceste nivele caracterul donor sau acceptor nu depinde de banda cea mai apropiată putînd exista nivele acceptoare lîngă banda de conducție sau nivele donoare lîngă banda de valență. Avînd energie de ionizare mult mai mare decît energia termică, nivelele adînci nu pot fi ionizate termic astfel încît ele afectează slab concentrația purtătorilor liberi dar joacă un rol important în fenomenele de neechilibru. Nivelele adînci nu pot fi descrise prin modelul hidrogenoid deoarece interacția dintre electronii impurităților și nucleu este puternică și aceștia nu interacționează cu rețeaua. Numărul de nivele adînci create de o impuritate este funcție de valența impurității. De exemplu S în siliciu și Se în germaniu dau cîte două nivele, nivelul superior corespunzînd impurităților neutre (doi electroni prezenți) iar nivelul inferior impurităților ionizate S^+ și Se^+ (un singur electron prezent). Metodele teoretice de descriere a nivelelor adînci folosite la tratarea excitonilor și care se bazează în esență pe modelul hidrogenoid sînt dificil de aplicat din următoarele motive:

— Electronul este mult mai puternic legat de starea de impuritate și în acest caz nu poate fi descris de o masă efectivă care să intre într-o ecuație de tip hidrogenoid. Mult mai adecvată apare descrierea prin masa electronului liber sau printr-o masă intermediară.

— Potențialul datorit impurității care apare în ecuația Schrödinger este foarte puternic în apropierea nivelului de impuritate și deci trebuie luat în considerare în calculul energiei. Datorită acestui fapt ipoteza în care se consideră potențialul impurității ca variind lent cu distanța nu este pe deplin aplicabilă în acest caz.

— Faptul că fiecare impuritate poate da mai multe nivele adînci cu diferite stări de sarcină, ne arată că o tratare unielectronică este mai puțin adecvată.

Caracterul complex al nivelelor adînci, inaplicabilitatea conceptului de constantă dielectrică în vecinătatea impurității necesitatea de a lua pentru funcția de undă o suprapunere de unde Bloch de la ambele benzi, dependența puternică de natura impurității arată că o tratare corectă a nivelelor de impuritate adînci trebuie să facă uz de metode multielectronice.

Prima încercare teoretică de descriere a nivelelor adînci se bazează tot pe aproximațiile anterioare aplicate în studiul stărilor excitonice. Aceste aproximații se leagă de ecuația Schrödinger pentru o impuritate hidrogenoidă și sînt cunoscute sub denumirea de *ecuația masei efective*. Ele au fost adoptate și pentru calculul nivelelor adînci, cu următoarele modificări.

a) potențialul impurității departe de nivelul de impuritate ($r > R$) se alege sub forma unui potențial hidrogenoid ecranat prin constanta dielectrică statică a cristalului de bază care se folosește în ecuația masei efective.

În acest caz ecuația de tip hidrogenoid (ecuația masei efective) are forma

$$\left(-\frac{1}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r}\right) F(\vec{r}) = E\,F(\vec{r}),\ r > R \qquad \text{(IV.148)}$$

iar în apropierea nivelului de impuritate potențialul de interacție se aproximează cu potențialul Thomas-Fermi $U_{T-F}(r)$ ecuația (IV.148) fiind în acest caz

$$\left[-\frac{1}{2m_0}\nabla^2 - U_{T-F}(r)\right] F(\vec{r}) = E\,F(\vec{r}),\ r < R \qquad \text{(IV.149)}$$

unde R este distanța de separare a celor două domenii iar m_0 masa electronului liber. A doua modificare constă în a introduce în (IV.149) în locul masei efective masa electronului liber m_0. Rezultatele obținute cu un potențial de forma $U = -e^2/\varepsilon_0 r$ pentru valori mici a lui r par să fie corecte pînă la distanțe de aproximativ 1,5 Å.

Modificări aduse aproximației de mai sus pot pune în acord rezultatele experimentale cu teoria numai pentru anumite cazuri particulare. Astfel Muler calculează nivelul P și S^+ în siliciu. Departe de impuritate ecuația Schrödinger este

$$\left[-\frac{1}{2m^*}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{\varepsilon_0 r}\right] F(\vec{r}) = E F(\vec{r}), \quad r > R \qquad \text{(IV.150 a)}$$

iar în apropierea impurității

$$\left[-\frac{1}{2m^*}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{\varepsilon_0 r} - \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - 1\right)\frac{Ze^2}{R}\right] F(\vec{r}) = EF(\vec{r}), \quad r < R \qquad \text{(IV.150 b)}$$

unde $Z = Z_D - Z_S$, Z_D fiind numărul de ordine al atomului și Z_s al atomului cristalului de bază.

Starea fundamentală a unui electron cu masa efectivă m^* a fost calculată din (IV.150 a—IV.150 b) și s-au obținut funcțiile proprii

$$F_i(x) = \frac{N_i\, n}{2\chi} M_{\nu,\frac{1}{2}}\left(\Lambda \frac{2\chi}{n}\right), \quad \chi < \chi_0$$

$$F_a(x) = \frac{N_a\, n}{2\chi} W_{n,\frac{1}{2}}\left(\Lambda \frac{2\chi}{n}\right), \quad \chi > \chi_0$$

unde

$$\chi = r/a^*, \ \chi_0 = R/a^* = c/2, \ a^* = a_0 \frac{m_0}{m^*}\frac{1}{2}, \ \nu = \varepsilon_0\, n\Lambda$$

$$\Lambda = \left[1 + \frac{4n^2(\varepsilon_0 - 1)}{c}\right]^{1/2}$$

n fiind numărul cuantic generalizat iar $M_{\nu,1/2}$ și $W_{\nu,1/2}$ funcțiile Wittaker. Constantele N_a și N_i se determină din condițiile de continuitate și normare pe tot spațiul.

Rezultatele pentru energia de ionizare sînt în acord cu cele obținute prin metoda prezentată anterior, însă valoarea patratului funcției de undă în origine dă mari diferențe față de valoarea obținută experimental.

Rezultate mai bune se obțin prin folosirea metodei pseudopotențialului în diferite aproximații.

3. STATISTICA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN SEMICONDUCTORI

3.1. METODA GENERALĂ DE DESCRIERE A STATISTICII PURTĂTORILOR

Pentru descrierea proceselor fizice care au loc în semiconductori, pe lîngă structura de benzi şi stările localizate este necesar să se cunoască şi distribuţia purtătorilor de sarcină pe diferite nivele energetice care permit calculul concentraţiilor purtătorilor liberi sau localizaţi.

În cazul metalelor distribuţia electronilor este descrisă de funcţia Fermi-Dirac.

$$f(\varepsilon_k) = \left[\exp\frac{\varepsilon(k) - \mu}{T} + 1\right]^{-1} \tag{IV.151}$$

unde $\varepsilon(k)$ este energia electronilor în benzile energetice, iar μ potenţialul chimic.

Numărul de electroni din volumul V este definit prin

$$n = \sum_k f(\varepsilon_k)$$

iar densitatea de stări în cazul metalelor are forma (II.10)

$$N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} m^{*3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} \tag{IV.152}$$

Concentraţia electronilor în cazul metalelor este definită prin relaţia

$$n = 2\int_0^\infty f(\varepsilon)\, N(\varepsilon)\, \mathrm{d}\varepsilon = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} m^{*3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} =$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\pi} (m^*\ T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, \mathrm{d}x}{e^{x-z} + 1} \tag{IV.153}$$

unde $x = \varepsilon/T$, $z = \mu/T$.

Integralele de tipul

$$\mathcal{F}_n(z) = \int_0^\infty \frac{x^n\, \mathrm{d}x}{e^{x-z} + 1}$$

se exprimă cu ajutorul funcţiilor $\zeta_n(z)$.

Dacă gazul de electroni este puternic degenerat, $\mu \gg T$, ceea ce se realizează în cazul metalelor unde $n = 10^{22}$ cm^{-3}. În acest caz $f(\varepsilon) \simeq 1$ pentru $\varepsilon \ll \mu$ şi $f(\varepsilon) = 0$ pentru $\varepsilon \gg \mu$. Fenomenele relevante pentru purtătorii de sarcină negativă sau pozitivă se realizează în jurul valorilor $\varepsilon = \mu$.

Dacă folosim aproximația $-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \cong \delta(\varepsilon - \mu_0)$ din (IV.153) se obține

$$\mu_0 = \frac{(2\pi)^2}{2m^*}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}. \tag{IV.154}$$

Potențialul chimic variază cu temperatura după legea

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{\mu_0}\right)^2\right]. \tag{IV.155}$$

Condiția de degenerare $\mu \gg T$ se retranscrie ținînd seama de (IV.154 — IV.155) sub forma

$$\frac{\mu_0}{T} > \frac{(2\pi^2 n)^{2/3}}{2m^* T} \gg 1.$$

Din relația (IV.151) condiția de degenerare se exprimă sub forma $\exp(\mu_0/T) \gg 1$ și dacă $\mu_0/T \approx 5-7$ degenerarea este foarte puternică. Relația (IV.155) arată că degenerarea corespunde unei concentrații mari de electroni „n", unei mase efective m^* și unei temperaturi joase T. Pentru un metal tipic cu $n = 10^{22}$ cm^{-3}, $m^* = 10^{-27}$ g la temperatura camerei $\mu_0/T = 10^2$ adică degenerarea este foarte puternică.

Să considerăm acum că potențialul chimic este negativ. În acest caz, condiția de degenerare are forma $\exp(-\mu/T) \gg 1$. În această aproximație (IV.151) se scrie

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} e^{\mu/T} e^{\varepsilon/T} \tag{IV.156}$$

adică trece în statistica Maxwell-Boltzmann cu o constantă de normare $A = e^{(\mu/T)}$.

Concentrația electronilor de conducție se exprimă prin

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} m^{*3/2} \int_0^\infty A\, e^{-\varepsilon_n/T}\, e^{1/2}\, d\varepsilon = \frac{(2\pi m^* T)^{3/2}}{4\pi^3} \cdot A \tag{IV.157}$$

unde A este constanta de normare și se exprimă prin

$$A = e^{\mu/T} = \frac{4\pi^3 n}{(2\pi m^* T)^{3/2}} \tag{IV.158}$$

$$\mu = T \ln\left[\frac{4\pi^3 n}{(2\pi m^* T)^{3/2}}\right]. \tag{IV.159}$$

Funcția de distribuție (IV.151) se exprimă folosind (IV.158—IV.159) sub forma

$$f(\varepsilon) = \frac{4\pi^3 n}{(2\pi m^* T)^{3/2}} e^{-\varepsilon/T}, \tag{IV.160}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar criteriul de aplicabilitate a statisticii clasice este

$$e^{-\mu/T} = \frac{1}{A} = \frac{(2\pi m^* T)^{3/2}}{4\pi^3 n} \gg 1, \tag{IV.161}$$

relație care coincide cu (IV.155). Vom analiza acum statistica purtătorilor în semiconductori pentru diferite tipuri de materiale semiconductoare.

3.2. DISTRIBUȚIA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN SEMICONDUCTORI

3.2.1. **Densitatea de stări pentru electroni și goluri într-un semiconductor.** Datorită spectrului energetic al electronilor din banda de valență și cea de conducție în semiconductori, spectrul descris de legile de dispersie

$$\varepsilon = \varepsilon_v - \frac{k^2}{2m_p} \tag{IV.162}$$

respectiv

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \frac{k^2}{2m_n}, \tag{IV.163}$$

densitatea de stări (IV.10) folosită în cazul electronilor în benzi simple are o formă cantitativ diferită. Fie un semiconductor în care legea de dispersie a electronilor din banda de valență are forma (IV.162) iar pentru banda de conducție masa efectivă a electronilor prezintă anizotropie astfel încît

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_z) = \varepsilon_c + \frac{1}{2}\left[\frac{(k_x - k_{x_0})^2}{m_x} + \frac{(k_y - k_{y_0})^2}{m_y} + \frac{(k_z - k_{z_0})^2}{m_z}\right] \tag{IV.164}$$

k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0} fiind minimul proiecțiilor suprafețelor izoenergetice.

Pentru o lege de dispersie de forma (IV.164) densitatea de stări va avea forma

$$N(\varepsilon) = M(m_x\, m_y\, m_z)^{1/2}\, (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \tag{IV.165}$$

M fiind numărul de echivalente în zona Brillouin. Dacă notăm cu $M^{2/3}(m_x\, m_y\, m_y)^{1/3} = m_c$ relația (IV.165) devine

$$N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2}\,(2\, m_c)^{3/2}\, (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \tag{IV.166}$$

iar din (IV.162) pentru banda de valență densitatea de stări se poate calcula din (IV.162). Banda de valență este și ea în general mai complicată chiar decît cea de conducție, astfel la Ge și Si ea este formată din trei sub-benzi degenerate, două degenerate la $\vec{k} = 0$ cu masele efective m_1 și m_2 iar a treia separată de acestea datorită interacției spin-orbită. În acest caz pentru simplificare în primă aproximație se poate considera că cele două sub-benzi cu maxime la $\vec{k} = 0$ sînt parabolice putîndu-se neglija cea

de a treia sub-bandă astfel că densitatea de stări pentru banda de valență devine

$$N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} (2 m_v)^{3/2} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2} \tag{IV.167}$$

unde $m_v = (m_1^{3/2} + m_2^{3/2})^{2/3}$.

În realitate, în cazul unor semiconductori cum este siliciul existența celei de a treia benzi perturbă caracterul parabolic simplu al celor două astfel că densitatea de stări este greu de calculat exact.

3.2.2. **Concentrațiile de echilibru ale purtătorilor de sarcină în semiconductori.** Concentrația de echilibru a electronilor din banda de conducție se definește prin relația

$$n_0 = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_M} N_c(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{IV.168}$$

iar a golurilor din banda de valență prin

$$P_0 = \int_{-\varepsilon_m}^{\varepsilon_v} N_v(\varepsilon) f_p(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{IV.169}$$

unde ε_n și ε_m sînt respectiv energia maximă a benzii de conducție și energia minimă a benzii de valență; $f_p(\varepsilon)$ fiind probabilitatea ca o stare din intervalul $d\varepsilon$ să fie liberă este definită prin

$$f_p(\varepsilon) = 1 - f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon}{T}} + 1} \tag{IV.170}$$

Cu aceste rezultate obținem pentru n_0 și P_0 definite prin (IV.168—IV.169) relațiile

$$n_0 = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} (2 m_c)^{3/2} \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + 1} \tag{IV.171 a}$$

și

$$P_0 = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} (2 m_v)^{3/2} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} \frac{(\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\mu - \varepsilon}{T}} + 1} \tag{IV.171 b}$$

unde am înlocuit limitele ε_M și ε_{-m} cu ∞, ceea ce nu introduce nici o eroare, deoarece funcțiile $f(\varepsilon)$ și $f_p(\varepsilon)$ scad rapid cu ε.

Introducînd pentru electroni mărimile adimensionale

$$x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{T}, \qquad y = \frac{\mu - \varepsilon_c}{T} \tag{IV.172}$$

BCU ȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar pentru găuri

$$x' = \frac{\varepsilon_v - \varepsilon}{T}, \quad y' = \frac{\mu - \varepsilon_v}{T}, \quad k = 1 \tag{IV.173}$$

se obţin din (IV.171 a) şi (IV.171 b) concentraţiile electronilor şi găurilor exprimate prin

$$n_0 = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2}(2m_e T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-y}+1} \tag{IV.174 a}$$

şi

$$P_0 = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2}(2m_v T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx'}{e^{x'-y'}+1}. \tag{IV.174 b}$$

Energia totală a electronilor se poate calcula din formula generală

$$E = \int_0^\infty d\varepsilon\, N(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, \varepsilon = T\sqrt{2}\,\frac{(2m_e T)^{3/2}}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^{x-y}+1}. \tag{IV.175}$$

Expresiile (IV.174) şi (IV.175) pot fi exprimate cu ajutorul funcţiilor Fermi-Dirac de ordinul 1/2, respectiv 3/2

$$n_0 = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x\,dx}{\exp(x-y)+1} = N_c\, \mathcal{F}_{1/2}(y) \tag{IV.176}$$

$$E_i = \frac{3}{2} N_c T \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{\exp(x-y)+1} = \frac{3}{2} T N_c\, \mathcal{F}_{3/2}(y) \tag{IV.177}$$

unde

$$N_c = 2(2\pi m_c T)^{3/2}$$

este densitatea efectivă de stări. Integralele Fermi-Dirac au forma generală

$$\mathcal{F}_j(y) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^\infty \frac{x^j\,dx}{\exp(x-y)+1} \tag{IV.178}$$

unde

$$\Gamma(j+1) = \int_0^\infty x^j\, e^{-x}\,dx$$

este funcţia gama a lui Euler.

Relaţia (IV.176) permite şi rezolvarea problemei inverse anume, cunoscînd concentraţia totală n_0 se poate găsi valoarea nivelului Fermi y funcţie de n_0, T şi m_c.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul în care concentrația electronilor este mare și temperatura nu prea înaltă atunci numărul de purtători se poate calcula conform relațiilor (IV.171) pentru cazul în care nivelul Fermi satisface relația $\varepsilon_F > \varepsilon_c$. Semiconductorul în care nivelul Fermi se găsește în interiorul unei benzi permise se numește degenerat. Degenerarea este puternică dacă $f(\varepsilon) \simeq 1$ pentru $\varepsilon < \varepsilon_F$ și $f(\varepsilon) \cong 0$ pentru $\varepsilon > \varepsilon_F$, ceea ce implică $y \gg 1$. În acest caz distribuția după energii a electronilor va fi identică cu cea a densității de stări, deoarece la $T = 0$ $f(\varepsilon) = 1$ pentru $\varepsilon_c \leqslant \varepsilon \leqslant \varepsilon_F$ și $f(\varepsilon) = 0$ pentru $\varepsilon > \varepsilon_F$.

În acest caz

$$n_0(\varepsilon)\, d\varepsilon = n(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = n(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

relație din care obținem pentru concentrația electronilor

$$n_0 = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_F} n(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{1}{3\pi^2} (2m_c)^{3/2} (\varepsilon_F - \varepsilon_c)^{3/2}. \qquad \text{(IV.179)}$$

Calculul mărimii n_0 la $T \neq 0$ necesită folosirea integralelor de tip Fermi. Urmînd un procedeu similar cu cel aplicat în cazul metalelor se obține

$$n = \frac{(2m_c)^{3/2}}{3\pi^2} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{\mu}\right)^2\right] \qquad \text{(IV.180)}$$

iar pentru dependența de temperatură a potențialului chimic

$$\mu = \frac{1}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \left[1 + \frac{\pi^2}{\mu 8} \left(\frac{T}{\mu_0}\right)^2\right]^{-2/3}. \qquad \text{(IV.181)}$$

Este interesant de remarcat că în a doua aproximație concentrația de electroni crește cu temperatura. Dacă se calculează și energia

$$E = 2 \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon)\, N(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

se obține

$$E = \frac{(2m_c)^{3/2}}{5\pi^2} \mu_0^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\mu_0}\right)^2\right] \qquad \text{(IV.182)}$$

iar din (IV.182) se obține un rezultat similar și pentru energia electronilor. Aceste rezultate pot fi interpretate astfel: un semiconductor este cu atît mai degenerat cu cît gradul de ocupare a nivelelor dintr-un interval al benzii de energie este mai mare, deci cu cît funcția de distribuție a electronilor în acest interval are valori mai aproape de unitate. La concentrații mari, degenerarea totală are la zero absolut, situație în care probabilitatea de ocupare a tuturor stărilor energetice din banda de sub nivelul Fermi este egală cu unitatea. Creșterea temperaturii are ca efect o rarefiere a gazului electronic pe stările imediat inferioare nivelului Fermi prin

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

trecerea electronilor pe nivele superioare. Se știe însă că nivelul Fermi poate coborî sub banda de conducție prin creșterea temperaturii ceea ce înseamnă ridicarea degenerării. Acest fenomen se poate întîmpla numai la semiconductori slab degenerați și niciodată la metale.

3.4. SEMICONDUCTORI NEDEGENERAȚI

La semiconductori puri sau cu un conținut mic de impurități concentrația purtătorilor nu depășește în general 10^{17} cm^{-3} la temperatura camerei. În acest caz gradul de ocupare a nivelelor e foarte mic și deci nivelul Fermi care corespunde unei probabilități de ocupare mari (egală cu 1/2) se va găsi sub toate nivelele energetice ale benzii de conducție ε_c.

În cazul unui semiconductor de tip „n" concentrația găurilor este mai mică decît a electronilor, astfel că nivelul Fermi trebuie să se găsească și deasupra benzii de valență, adică în banda interzisă. Semiconductorii care îndeplinesc condițiile

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{T} \gg 1 \qquad \text{(tip } N\text{)}$$

și

$$\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{T} \gg 1 \qquad \text{(tip } P\text{)}$$

se numesc semiconductori nedegenerați. În acest caz funcția de distribuție Fermi-Dirac poate fi aproximată printr-o funcție Maxwell-Boltzman

$$f(\varepsilon) \simeq \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T}\right) \tag{IV.183}$$

și integrala Fermi (IV.178) $\mathcal{F}_{1/2}(y)$ devine

$$\mathcal{F}_{1/2}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{1/2} \exp(y - x)\, dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp y \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x}\, dx = \exp y. \tag{IV.184}$$

Reluînd acum calculul concentrațiilor (IV 171 a —IV.171 b) se obține

$$n_0 = N_c \exp y = 2(2\pi m_c T)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{T}\right) \tag{IV.185 a}$$

și

$$P_0 = N_v \exp y' = 2(2\pi m_v T)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{T}\right). \tag{IV.185 b}$$

Din aceste relații se constată că în cazul unui semiconductor nedegenerat concentrațiile de echilibru ale purtătorilor liberi depind puternic de tempe-

ratură. Condițiile de degenerare date mai sus se pot exprima sub forma

$$\exp y = \frac{n_0}{N_c} = \frac{n_0}{2(2\pi m_c T)^{3/2}} \gg 1$$

și (IV.187)

$$\exp y' = \frac{P_0}{N_v} = \frac{P_0}{2(2\pi m_v T)^{3/2}} \gg 1$$

relații care arată că semiconductorul este nedegenerat pentru concentrații mici ale purtătorilor, mase efective mari și temperaturi ridicate.

3.5. SEMICONDUCTORI INTRINSECI

Excitarea termică a electronilor în banda de conducție și a găurilor în banda de valență duce la apariția purtătorilor liberi în stare de echilibru. Acești purtători se numesc intrinseci, concentrațiile lor sînt egale:

$$n_0 = p_0 = n_i \qquad \text{(IV.188)}$$

și depind numai de caracteristicile intrinseci ale semiconductorului. Purtători liberi se pot crea și prin ionizarea impurităților și aceștia se numesc extrinseci. Un semiconductor este intrinsec cînd concentrația purtătorilor intrinseci este mult mai mare decît a celor extrinseci. O astfel de posibilitate se realizează la temperaturi înalte cînd concentrația purtătorilor intrinseci devine mult mai mare decît cea a purtătorilor extrinseci. Înlocuind (IV.185 a—IV.185 b) în (IV.188) se obține pentru concentrația purtătorilor liberi n_i expresia

$$n_i = N_c \mathcal{F}_{1/2}(y) = N_v \mathcal{F}_{1/2}(y') \qquad \text{(IV.189)}$$

La echilibru termic, nivelul Fermi este același pentru electroni și găuri, astfel că relația (IV.189) constituie o ecuație pentru determinarea nivelului Fermi. Ecuația nu se poate rezolva exact și se vor folosi diferite aproximații valabile în diferite domenii de variație ale argumentului y. Dacă semiconductorul este nedegenerat ($y, y' < -2$) atunci (IV.189) se scrie sub forma

$$n_i = N_c \exp y = N_v \exp y' \qquad \text{(IV.190)}$$

Înlocuind

$$y = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{T}, \quad y' = -\varepsilon_g - y, \quad \varepsilon_g = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_v}{T}$$

se obține

$$\varepsilon_F = \varepsilon_c - \frac{\varepsilon_g}{2} - \frac{3}{4} T \ln \frac{m_c}{m_v} \qquad \text{(IV.191)}$$

Înlocuind (IV.191) în una din relațiile (IV.185) rezultă pentru concentrația intrinsecă expresia

$$n_i = n_0 = p_0 = (N_v N_c)^{1/2} \exp - \varepsilon_g / 2T \qquad \text{(IV.192)}$$

BCU IAȘI CENTRU DE RESURSE LIBRARY

Din expresiile obținute pentru nivelul Fermi și pentru concentrații, se vede că aceste mărimi depind numai de caracteristicile intrinseci ale semiconductorului și de temperatură.

Dacă masele efective diferă mult, de exemplu $m_c \ll m_v$ și banda interzisă este îngustă, atunci la temperaturi înalte nivelul Fermi se apropie de banda de conducție pînă la o distanță mai mică decît valoarea energiei termice (sau poate să pătrundă chiar în bandă) semiconductorul devenind degenerat. La echilibru termic nivelul Fermi este mic și deci într-un semiconductor intrinsec în echilibru nu pot fi degenerate simultan ambele benzi, ci numai una, de exemplu cea de conducție.

Deci ecuația (IV.188) care determină nivelul Fermi poate fi scrisă sub forma

$$N_c \mathcal{F}_{1/2}(y) = N_v \exp y' \tag{IV.192}$$

relație care se poate scrie sub forma

$$\mathcal{F}_{1/2}(y) \exp y = \left(\frac{m_v}{m_c}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_g}{T}} \tag{IV.193}$$

unde ε_g este funcție de temperatură.

Ecuația (IV.193) nu poate fi rezolvată pentru un grad arbitrar de degenerare. Pentru un semiconductor intrinsec degenerat, degenerarea este în general slabă și în acest caz se poate folosi funcția $\mathcal{F}_{1/2}(y)$ în aproximația

$$\mathcal{F}_{1/2}(y) = \frac{\exp y}{1 + 0{,}25 \exp y} \tag{IV.194}$$

Un exemplu tipic de semiconductor intrinsec degenerat la temperaturi înalte îl constituie InSb la care ε_g variază cu temperatura după legea $\varepsilon_g = 0{,}26 - 2{,}7 \cdot 10^{-4}\ T$ iar $m_c = 0{,}02\ m_0$ și $m_v/m_c \cong 10$. Din ecuația (IV.194) și din datele de mai sus se constată că pentru InSb la $T = 440$ K nivelul Fermi intră în banda de conducție și continuă să urce cu temperatura, semiconductorul rămînînd degenerat pînă la temperatura de topire.

3.6. SEMICONDUCTORI EXTRINSECI

În cazul semiconductorilor extrinseci în procesul de conducție contribuie atît impuritățile donoare cît și cele acceptoare, care interacționează unele cu altele. Examinarea unui astfel de caz general este practic imposibilă, astfel că vom recurge la modele mai simple valabile numai în anumite intervale de temperatură sau de concentrație a impurităților.

Funcțiile de distribuție în cazul impurităților donoare monovalente de concentrație N_d se calculează din relația

$$n_d = N_d^0 = \int_{E_1}^{E_2} N_d(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{E_1}^{E_2} \frac{N_d\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_d)\, d\varepsilon}{\exp \dfrac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} + 1} \tag{IV.195}$$

unde N_d^0 este concentrația donorilor neutri, iar E_1 și E_2 limitează un interval energetic care conține nivelul donor E_d. Densitatea de stări $N(E)$ ex-

primată cu ajutorul funcției δ arată că în acest interval densitatea stărilor permise este diferită de zero numai pentru $\varepsilon = \varepsilon_d$. În acest caz din (IV.195) obținem

$$n_d = N_d^0 = \frac{N_d}{\exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_F}{T}\right) + 1}. \tag{IV.196}$$

În mod analog obținem pentru donorii ionizați de concentrație N_d^+ exprimată prin

$$N_d^+ = \int_{E_1}^{E_2} N_d(\varepsilon)[1 - f(\varepsilon)]\,d\varepsilon = \int_{E_1}^{E_2} \frac{N_d\,\delta(\varepsilon - \varepsilon_d)\,d\varepsilon}{\exp\frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{T} + 1} = \frac{N_d}{\exp\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_d}{T} + 1}. \tag{IV.197}$$

Din (IV.196) și (IV.197) se obține raportul dintre numărul de stări libere și ocupate exprimat prin relația

$$\frac{N_d^+}{N_d^0} = \frac{[\exp(\varepsilon_F - \varepsilon_d)/T + 1]^{-1}}{[\exp(\varepsilon_d - \varepsilon_F)/T + 1]^{-1}}$$

care în cazul semiconductorilor degenerați se aproximează prin

$$\frac{N_d^+}{N_d^0} = \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_F}{T}\right). \tag{IV.198}$$

În cazul acceptorilor obținem o relație similară cu (IV.198) pentru raportul dintre concentrația acceptorilor neutri N_a^0 și concentrația acceptorilor ionizați

$$\frac{N_a^0}{N_a} = \exp\left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{T}\right). \tag{IV.199}$$

Un calcul similar se poate efectua și pentru semiconductorii care conțin electroni pe nivele discrete, create de impurități în banda interzisă a semiconductorului. Aceste nivele nu se încadrează în structura de benzi normală a semiconductorului constituind stări adiționale față de aceasta. Pentru aceste stări nu se poate introduce un potențial selfconsistent și este necesar să se considere în mod explicit interacțiunea electronilor de pe nivelele discrete.

În cele ce urmează se va examina exemplul concret al unor impurități monovalente donoare și acceptoare, de exemplu As și respectiv In în Ge. În cazul impurității de As neutru patru dintre cei cinci electroni de valență au direcțiile spinilor fixate prin cuplajul cu spinii electronilor din atomii vecini de Ge, realizîndu-se astfel o legătură covalentă. Spinul celui de al cincilea are o direcție arbitrată și deci electronul care nu participă în legătura covalentă se poate găsi în două stări posibile. Deși donorul prezintă stări electronice posibile el nu poate captura încă un electron, deoarece ionul negativ este instabil și pentru a obține o densitate de stări donoare nu este corect să se înmulțească concentrația donorilor cu factorul 2 ca pentru stările de benzi. Deci starea donorului neutru este dublu degenerată, $g_1 = 2$ iar cea a donorului ionizat este simplu degenerată, $g_0 = 2$.

Dacă se analizează atomul neutru de In în Ge, se constată că în vecinătatea acestuia se află un electron neîmperecheat (de la un atom vecin de Ge) care se poate găsi în oricare dintre cele două stări de spin, astfel că acceptorul neutru este dublu degenerat iar prin captarea unui electron se satisfac toate legăturile de valență, starea acceptorului ionizat fiind nedegenerată.

Deci pentru stările donoare libere și ocupate relația (IV.198) se transcrie, ținînd seama de ponderile respective, sub forma:

$$\frac{N_d^+}{N_d^0} = \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_F}{T}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_F}{T}\right). \tag{IV.200}$$

Ținînd seama de relația $N_d^+ = N_d - N_d^0$ obținem pentru funcția de distribuție a electronilor pe nivelele donoare, expresia

$$f(\varepsilon_d - \varepsilon_F) = \frac{n_d}{N_d} = \frac{N_d^+}{N_d} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_F}{T}\right)} \tag{IV.201}$$

iar concentrația pe nivelele donoare va avea forma

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_F}{T}\right)}. \tag{IV.202}$$

În cazul impurităților acceptoare (IV.199) devine

$$\frac{N_a^0}{N_a} = 2 \exp \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{T} \tag{IV.203}$$

și introducînd $N_a^0 = N_a - N_a^-$ se obține pentru funcția de distribuție a electronilor pe nivelele acceptoare expresia

$$f(\varepsilon_a - \varepsilon_F) = \frac{n_a}{N_a} = \frac{N_a^+}{N_a} = \frac{1}{1 + 2 \exp \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{T}} \tag{IV.204}$$

ar concentrația electronilor pe nivelele acceptoare va fi de forma

$$n_a = \frac{N_a}{1 + 2 \exp \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_F}{T}}. \tag{IV.205}$$

Concentrația găurilor localizate pe acceptori se obține sub forma

$$p_a = N_a^0 = N_a[1 - f(\varepsilon_a - \varepsilon_F)] = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_a}{T}}. \tag{IV.206}$$

În realitate datorită posibilităților limitate de purificare în semiconductori există totdeauna o cantitate de impurități ce nu se poate controla. Aceste impurități au caracter donor sau acceptor; astfel în semiconductori are loc o „compensare" între impuritățile introduse și cele reziduale (recon-

trolabile). Dacă în semiconductor se introduc impurități donoare de concentrație N_d (care este mai mare decît concentrația impurităților donoare și acceptoare necontrolabile) semiconductorul va fi de tip N nivelul Fermi găsindu-se la jumătatea benzii interzise.

Dacă nivelul Fermi se găsește deasupra tuturor nivelelor corespunzătoare impurităților reziduale, atunci donorii reziduali vor fi neutri, acțiunea lor putînd fi neglijată. În schimb $N_a p_a$ acceptori vor fi ionizați prin capturarea electronilor cedați de donorii introduși în semiconductori, astfel că din concentrația donorilor ionizați $(N_d - n_d)$ numai $[(N_d - n_d) - (N_a - p_d)]$ vor putea furniza electroni în banda de conducție. Dacă se iau în considerare electronii și găurile extrinseci atunci concentrația electronilor din banda de conducție va fi

$$n_0 = p_0 + (N_d - n_d) - (N_a - p_a) \qquad \text{(IV.207 a)}$$

și

$$n_0 + n_a - p_0 - p_a = N_d - N_a. \qquad \text{(IV.207 b)}$$

Relația (IV.207 a) reprezintă condiția de neutralitate electrică a semiconductorului la echilibru termic conform căreia suma algebrică a sarcinilor electrice este nulă. Considerații similare sînt valabile și pentru cazul cînd N_a reprezintă concentrația acceptorilor introduși în semiconductor. Mărimile n_0, n_d, p_0, p_d pot fi discutate în funcție de poziția nivelului Fermi dar în cazul general sînt date printr-o ecuație de gradul patru ale cărei soluții sînt greu de interpretat fizic. Din această cauză se vor examina numai cîteva cazuri particulare valabile în diferite domenii de temperatură și concentrație.

Primul caz care va fi analizat este acela al unui semiconductor de tip N fără acceptori, (semiconductor necompensat) caz ideal, care prezintă însă rezultate interesante pentru practică.

Pentru $N_a = 0$ din (IV.207 a) rezultă

$$n_0 = p_0 = N_d - n_d \qquad \text{(IV.208)}$$

iar în domeniul extrinsec $N_d^+ \gg n_i(T)$, p_0 se poate neglija, astfel că

$$n_0 = N_d - n_d, \qquad \text{(IV.209)}$$

Dacă se notează energia nivelului donor cu $\varepsilon_c - \varepsilon_d$ și folosind mărimile adimensionale

$$y = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{T}, \quad \frac{\varepsilon_d}{T} = \varepsilon_d^0$$

din (IV.185 a) și (IV.196) se obține pentru y ecuația

$$\exp 2y + \beta(\exp - \varepsilon_d^0) \exp y - \beta \frac{N_d}{N_c} \exp - \varepsilon_d^0 = 0 \qquad \text{(IV.210)}$$

din care se poate determina y

$$y = -\varepsilon_d^0 + \ln \frac{1}{2} \beta \left[\sqrt{1 + 4 \frac{N_d}{\beta N_c} \exp \varepsilon_d^0} - 1 \right] \qquad \text{(IV.211)}$$

La temperaturi suficient de joase cînd toți donorii sînt neutri nivelul Fermi

se poate găsi deasupra nivelului donor. În acest caz ε_d^0 este mare și prin dezvoltarea în serie a radicalului se obține din (IV.211)

$$y \cong -\frac{\varepsilon_d^0}{2} + \ln\frac{1}{2}\beta\frac{N_d}{N_c} \tag{IV.212}$$

sau pentru nivelul Fermi expresia

$$\varepsilon_F \simeq \varepsilon_c - \frac{\varepsilon_d}{2} - \frac{1}{2}T\ln\frac{N_c}{\beta N_d} \tag{IV.213}$$

Din această relație se constată că la $T = 0°K$ nivelul Fermi se găsește la jumătatea distanței dintre banda de conducție și nivelul donor; cu creșterea temperaturii, nivelul Fermi se apropie la început de banda de conducție (deoarece $\beta N_d > N_c$) dar, pe măsură ce N_c crește cu temperatura, nivelul Fermi începe să coboare și la o anumită temperatură dată de relația $N_c = TN_d$ se va găsi din nou cu $\varepsilon_d/2$ sub banda de conducție. În continuare, prin mărirea temperaturii nivelul Fermi coboară către nivelul donor. În absența degenerării relația (IV.213) va fi obținută tot din (IV.185 a) și (IV.196) dar folosind pentru n_0 expresia

$$n_0 = \left(\frac{N_c N_d}{T}\right)^{1/2}\exp -\frac{\varepsilon_d}{2T} \tag{IV.214}$$

La temperaturi joase poziția nivelului Fermi ($\varepsilon_d/2$) se determină din ecuația

$$\ln(n_0/T^{3/4}) = \text{const} - \frac{\varepsilon_d}{2T} \tag{IV.215}$$

În cazul temperaturilor intermediare, concentrația purtătorilor intrinseci este neglijabilă: $\exp\varepsilon_d \ll 1$ și $\beta N_c \gg N_d$ și dezvoltînd radicalul din relația (IV.211) în serie, după puterile lui $N_d/\beta N_c \exp\varepsilon_d^0$ se obține

$$\varepsilon_F \cong \varepsilon_c - T\ln\frac{N_c}{N_d}; \tag{IV.216}$$

în acest caz, concentrația electronilor liberi nu depinde de temperatură fiind

$$n_0 = N_c \exp y = N_d = \text{constant}.$$

Aceste rezultate arată că în domeniul de temperatură considerat, toți donorii sînt ionizați, deoarece nivelul Fermi a ajuns sub nivelul donor și coboară cu creșterea temperaturii. Prin creșterea în continuare a temperaturii, în (IV.208) nu se mai poate neglija concentrația golurilor din banda de valență deoarece devine importantă excitarea purtătorilor intrinseci; deci

$$n_0 = p_0 + N_d^+, \tag{IV.217}$$

unde $N_d = N_d^+ = \text{constant}$. Înlocuind $p_0 = n_i^2/n_0 \left(n_0 = \frac{n_i^2}{p_0}\right)$ se obțin pentru n_0 și p_0 expresiile:

$$n_0 = \frac{N_d}{2}\left[\sqrt{1 + 4\left(\frac{n_i}{N_d}\right)^2} + 1\right] \tag{IV.218 a}$$

și

$$p_0 = \frac{N_d}{2}\left[\sqrt{1 - 4\left(\frac{n_i}{N_d}\right)^2} - 1\right]. \tag{IV.218 b}$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

La concentrații mari ale impurităților ($n_i \ll N_d$), prin dezvoltare în serie de puteri se obține din (IV.218)

$$n_0 \cong N_d + \frac{n_i^2}{N_d} \tag{IV.219 a}$$

și

$$p_0 \cong \frac{n_i^2}{N_d}. \tag{IV.219 b}$$

La concentrații mici ale impurităților, în (IV.218) se neglijează unitatea față de n_i/N_d și se obține

$$n_0 \cong n_i + N_d/2 \tag{IV.220 a}$$

și

$$p_0 \cong n_i - N_d/2. \tag{IV.220 b}$$

La temperaturi înalte cînd concentrația donorilor ionizați este neglijabilă față de a purtătorilor intrinseci, n_0 și p_0 tind către expresia lui n_i, iar nivelul Fermi către mijlocul benzii interzise, semiconductorul devenind din nou intrinsec. Aceste rezultate pot fi transcrise imediat pentru un semiconductor de tip P cu concentrația acceptorilor N_a.

4. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN SEMICONDUCTORI

4.1. ECUAȚIA BOLTZMANN. APROXIMAȚIA TIMPULUI DE RELAXARE

Fenomene de transport în semiconductori sînt fenomene legate de mișcarea purtătorilor sub acțiunea cîmpului electric, magnetic și a temperaturii. Sub acțiunea acestor factori distribuția purtătorilor nu poate fi descrisă de funcția de echilibru Fermi-Dirac, dar se poate găsi o funcție $f(h, r, t)$ care are rolul unei distribuții de neechilibru iar la echilibru ea coincide cu funcția Fermi-Dirac.

Un rol important în fenomenele de transport îl joacă ciocnirile purtătorilor cu oscilațiile rețelei, cu impuritățile, împrăștierea electron-electron etc. În teoria cinetică clasică mișcarea electronilor în cîmp electric se poate descrie cu ajutorul probabilității de ciocnire. Să considerăm un număr de electroni $N(t)$ care se mișcă în cîmpul $\vec{E}$ cu viteza $\vec{v}$. Numărul de electroni care nu s-au ciocnit pînă la momentul „t" scade proporțional cu $N(t)$ și dt astfel că

$$dN(t) = -N(t)\frac{dt}{\tau} \tag{IV.221}$$

relație din care se obține

$$N(t) = N(0)\, e^{-t/\tau} \tag{IV.222}$$

unde τ este timpul de relaxare. Numărul de electroni care suferă ciocniri în intervalul de timp dt este proporțional cu numărul electronilor care nu s-au ciocnit pînă în momentul t, și în intervalul de timp dt

$$dN = N(0)\, e^{-\tau/t}\, \frac{dt}{\tau} \tag{IV.223}$$

Probabilitatea de ciocnire se definește ca raportul dintre numărul de electroni care suferă ciocniri și numărul total de electroni, adică

$$P = e^{-t/\tau}\, \frac{dt}{\tau} \tag{IV.224}$$

iar timpul mediu dintre ciocniri se obține imediat sub forma

$$\bar{t} = \int_0^\infty t\, P(t) = \tau \tag{IV.225}$$

deci timpul de relaxare reprezintă timpul mediu dintre ciocniri. Timpul de relaxare este legat de viteza medie în cîmp. Dacă electronul se mișcă în absența cîmpului cu viteza termică V_T, variația vitezei la aplicarea cîmpului este

$$\delta\vec{v} = \vec{v} - \vec{v}_T = -\frac{e\vec{E}t}{m_n} \tag{IV.226}$$

$\delta\vec{v}$ fiind denumită *viteză de drift*, mult mai mică decît viteza termică. După fiecare ciocnire un electron poate să își piardă complet viteza, dar este din nou accelerat și în acest caz viteza medie de drift se obține din (IV.226) sub forma

$$v_d = \langle \delta v \rangle = -\frac{eE}{m_n} \int_0^\infty t \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau} = \frac{e\tau}{m_n}\, \vec{E} \tag{IV.227}$$

Dacă se introduce mobilitatea electronilor

$$\mu_n = \frac{e\tau}{m_n} \tag{IV.228}$$

atunci viteza $\vec{v}_d$ devine

$$\vec{v}_d = -\mu_n \vec{E} \tag{IV.229}$$

Densitatea curentului electric se poate scrie cu ajutorul mobilității (IV.228) ca

$$\vec{j}_n = -ne\vec{V}_d = ne\mu_n \vec{E}; \tag{IV.230}$$

analog, pentru găuri

$$\mu_n = \frac{e\tau}{m_p}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

iar densitatea de curent

$$\vec{j}_p = ep\vec{V}_d' = e \cdot p\,\mu_p\,\vec{E}. \tag{IV.231}$$

Conductibilitatea electrică este

$$\sigma_n = ne\mu_n \quad \text{și} \quad \sigma_p = pe\mu_p$$

și deci conductibilitatea totală este

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p$$

Pentru calculul efectelor cîmpurilor și ale ciocnirilor asupra purtătorilor, vom considera variația funcției $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ sub forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{d,c} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \tag{IV.232}$$

În regim staționar $\partial f/\partial t = 0$ astfel că

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{d,c} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = 0$$

Termenul de difuzie are forma

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d = -\vec{v}\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \tag{IV.233}$$

iar termenul de cîmp este

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\vec{k}\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}\right) \tag{IV.234}$$

unde

$$\vec{k} = -c(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \tag{IV.235}$$

Termenul de ciocnire are forma

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \int \mathrm{d}\Omega'\, W(\vec{k}, \vec{k}')[f(\vec{k}') - f(\vec{k})] \tag{IV.236}$$

unde unghiul solid în vecinătatea lui $\vec{k}'$ este $\mathrm{d}\Omega'$.

Cu această expresie ecuația Boltzmann (IV.232) nu poate fi rezolvată în cazul general, funcția $f(\vec{k})$ dezvoltîndu-se în jurul valorii de echilibru

$$f(\vec{k}) = f_0(\varepsilon) + f_1(k) = f_0(\varepsilon) - \chi(\varepsilon)\vec{k}\,\frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \tag{IV.237}$$

unde $\chi(\varepsilon)$ este o funcție ce trebuie determinată, iar $f_0(\varepsilon)$ funcția Fermi-Dirac. Cu această aproximație termenul de ciocnire (IV.236) devine

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -f_1(k)\int W(\vec{k}, \vec{k}')\,(1 - \cos\theta)\,\mathrm{d}\Omega' \tag{IV.238}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $f_1(k) = f - f_0$ iar θ este unghiul dintre vectorii $\vec{k}$ și $\vec{k}'$. Ecuația Boltzmann se poate rezolva dacă se exprimă integrala de ciocnire (IV.238) cu ajutorul unui timp de relaxare, astfel că

$$\frac{1}{\tau_k} = \int W(\vec{k}, \vec{k}') (1 - \cos\theta)\, d\Omega' \tag{IV.239}$$

are dimensiuni de timp. În acest caz

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{(f - f_0)}{\tau} \tag{IV.240}$$

iar dependența de timp dată de (IV.240) pentru funcția de distribuție are forma

$$f - f_0 = (f - f_0)_s\, e^{-t/\tau}.$$

Dacă se cunoaște funcția $f_1(\vec{k})$ densitatea de curent se exprimă prin

$$\vec{j} = -e \int f(\vec{k})\, N(\vec{k})\, V\, d\vec{k} = -\frac{e}{4\pi^3} \int f_1(\vec{k})\, d\vec{k}. \tag{IV.241}$$

Ținînd seama de (IV.239), (IV.235) și adăugînd și variația funcției de distribuție $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ cu $\vec{r}$, ecuația Boltzmann se poate scrie în aproximația timpului de relaxare sub forma

$$\vec{v} \nabla_r f - e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \nabla_k f = \frac{f_1(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}. \tag{IV.242}$$

4.2. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A SEMICONDUCTORILOR CU SUPRAFEȚE IZOENERGETICE SFERICE

În cazul semiconductorilor cu suprafețe izoenergetice sferice $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{k^2}{2m_n}$, $\vec{v} = \frac{\vec{k}}{m_n}$ și considerînd prima aproximație $f(k) = f_0(\varepsilon)$, în termenii fără cîmp magnetic al primului membru din ecuația Boltzmann, se vede că termenul ce conține H se anulează în această aproximație și astfel sînt necesare corecții în f_1. Funcția de distribuție poate depinde de coordonate prin temperatura T și prin nivelul Fermi ε_F astfel că

$$\nabla_r f_0(\varepsilon) = \frac{\partial f_0}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_F} \cdot \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial r} \tag{IV.243}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{2T} \frac{1}{\cos h^2 \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0)/2T} \tag{IV.244}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calculînd $\nabla_r f_0$ și $\nabla_k f_0$, $\nabla_k f_1$ și introducîndu-i în ecuația (IV.242) se obține o ecuație pentru $\chi_n(\varepsilon)$ a cărei soluție este

$$\chi_n(\varepsilon) =$$

$$= -\frac{\tau_n}{m_n}\left[\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)/T\,\nabla T+\nabla(\varepsilon_0-e\varphi)+\left(\frac{e\tau_n}{m_n}\right)\vec{H}\{(\varepsilon-\varepsilon_0)/T\,\nabla T+\nabla(\varepsilon_0-e\varphi)\}}{1+\left(\frac{e\tau_n}{m_n}H\right)^2}+\right.$$

$$\left.+\frac{\left(\frac{e\tau_n}{m_n}\right)^2\vec{H}\{(\varepsilon-\varepsilon_0)/T\,\nabla T+\nabla(\varepsilon_0-e\varphi)\}\vec{H}}{1+\left(\frac{e\tau_n\vec{H}}{m_n}\right)^2}\right], \qquad \text{(IV.245)}$$

unde φ este potențialul cîmpului electric. Densitatea de curent este în acest caz

$$\vec{j}=\frac{e}{4\pi^3}\int\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}(\vec{\chi}\vec{k})\,\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{k}=\frac{e}{4\pi^3\,m_n}\int\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}(\vec{\chi}\vec{k})\,\vec{k}\,\mathrm{d}\vec{k}. \qquad \text{(IV.246)}$$

Dacă asupra semiconductorului acționează numai un cîmp electric constant $\varphi \neq 0$, $\vec{H}=0$, $\nabla T=0$, $\nabla_r f_0=0$ atunci

$$f_1(k)=-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\chi(\varepsilon)\,\vec{k}=e\tau(\vec{k})\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\vec{E}\vec{V} \qquad \text{(IV.247)}$$

Dacă se presupune $\vec{E}=E_x\vec{i}$ și $\vec{V}=V_x\vec{i}\left(v_x^2=\frac{1}{3}V^2\right)$ din relațiile (IV.246) și (IV.247) se obține densitatea de curent

$$\vec{j}=-\frac{2ne^2}{3m_n}\,\frac{\int_0^\infty\tau(\varepsilon)\,\varepsilon^{3/2}\frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\int_0^\infty\varepsilon^{1/2}f_0(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon}. \qquad \text{(IV.248)}$$

Această expresie poate fi calculată în două cazuri limită pentru un semiconductor nedegenerat și un semiconductor degenerat.

Pentru semiconductorul nedegenerat funcția Fermi-Dirac se va aproxima prin

$$f_0(\varepsilon)=\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{T}},\quad \frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}=-\frac{1}{T}f_0 \qquad \text{(IV.249)}$$

și înlocuind (IV.249) în (IV.248) se obține

$$\vec{j}=\frac{ne^2}{m_n}\langle\tau(\varepsilon)\rangle\vec{E}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$\langle \tau(\varepsilon) \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(\varepsilon)\, \varepsilon^{3/2}\, e^{-\varepsilon/T}\, d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{3/2}\, e^{-\varepsilon/T}\, d\varepsilon} \tag{IV.251}$$

reprezintă medierea timpului de relaxare după stările din benzile energetice.

Din (IV.231) și (IV.250) se obține conductibilitatea electrică

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m_n} \langle \tau(\varepsilon) \rangle \tag{IV.252}$$

și mobilitatea

$$\mu_n = \frac{e}{m_n} \langle \tau(\varepsilon) \rangle \tag{IV.253}$$

Pentru semiconductorul nedegenerat aproximațiile (IV.249) se înlocuiesc prin

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} - \frac{1}{T} e^{\varepsilon_0/T} e^{-\varepsilon/T} = \frac{1}{(T)^{5/2}} \frac{4\pi^2 n}{(2\pi\, m_n)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{T}}. \tag{IV.254}$$

Înlocuind (IV.254) în (IV.246) și efectuînd integralele după unghiuri, se obține expresia

$$\vec{j} = \frac{ne^2}{m_n} \langle \chi^*(\varepsilon) \rangle \tag{IV.255}$$

unde s-au introdus notațiile

$$\chi^*(\varepsilon) = -\frac{e}{m_n} \chi(\varepsilon) \tag{IV.256}$$

$$\langle \chi(\varepsilon) \rangle = \frac{\int_0^\infty \chi^*(\varepsilon)\, \varepsilon^{3/2}\, e^{-\varepsilon/T}\, d\varepsilon}{\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}\, e^{-\varepsilon/T}\, d\varepsilon}.$$

Dacă se notează

$$\vec{P} = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{eT}\right) \nabla T + \nabla(\varepsilon_F/e - \varphi)$$

$$\gamma = e/m_n \tag{IV.257}$$

din (IV.245) și (IV.257) se obține

$$\chi^* = \frac{\tau\vec{P} + \gamma\tau^2(\vec{H} \times \vec{P}) + \gamma^2\tau^3(\vec{H}\vec{P})\,\vec{H}}{1 + (\gamma\tau H)^2}. \tag{IV.258}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru $\vec{E} \neq 0$, $\vec{H} = 0$, $\nabla T = 0$, $\vec{P} = -\nabla\varphi = \vec{E}$, $\chi^* = \tau \cdot E$ curentul (IV.255) devine

$$\vec{j} = \frac{ne^2}{m_n} \langle\tau\rangle \vec{E} \qquad \text{(IV.259 a)}$$

iar conductibilitatea şi mobilitatea devin

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m_n} \langle\tau\rangle \qquad \mu_n = \frac{e}{m_n} \langle\tau\rangle \qquad \text{(IV.259 b)}$$

Dacă $\vec{H} \neq 0$, $\vec{E} \neq 0$ şi $\nabla T = 0$ iar cîmpul magnetic se alege în lungul axei Oz, $\vec{E}$ în planul xOy ($\vec{H} \perp \vec{E}$) atunci $(\vec{H}\vec{P})\vec{H} = 0$ şi cele două proiecţii ale densităţii de curent se obţin sub forma

$$j_x = \frac{ne^2}{m_n}\left[\left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau H)^2} \right\rangle E_x - \gamma H \left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau H)^2} \right\rangle E_y\right] \qquad \text{(IV.260 a)}$$

$$j_y = \frac{ne^2}{m_n}\left[\left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau H)^2} \right\rangle E_y + \gamma H \left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\gamma\tau H)^2} \right\rangle E_x\right]. \qquad \text{(IV.260 b)}$$

4.3. EFECTUL HALL

Efectul Hall este unul din cele mai importante efecte galvanomagnetice în semiconductori care se manifestă prin apariţia unui cîmp electric perpendicular pe direcţia curentului care trece prin semiconductor şi a cîmpului magnetic aplicat

$$E_y = RH_z j_x \qquad \text{(IV.261)}$$

unde factorul de proporţionalitate este constanta Hall. În cazul efectului Hall, $J_y = 0$ (tensiunea Hall $V_H = E_y d$, d fiind lăţimea probei), astfel că din condiţia $J_y = 0$ impusă în (IV.260 b) la cîmpuri slabe $(\gamma\tau H)^2 \ll 1$ se obţine

$$R = -\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \frac{1}{nec}. \qquad \text{(IV.262)}$$

Constanta Hall se poate exprima şi cu ajutorul mobilităţii dacă folosim expresia pentru unghiul Hall (unghiul dintre E_y şi E_x)

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{E_y}{E_x} = -\mu_H H \qquad \text{(IV.263)}$$

unde μ_H este mobilitatea Hall. Din condiţia $J_y = 0$ obţinem tot din (IV.260 b)

$$\frac{E_y}{E_x} = -\frac{e}{m_n} \frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} \qquad \text{(IV.264)}$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Din expresia mobilității de drift (IV.259 b) se obține

$$\frac{\langle\tau^2\rangle}{\langle\tau\rangle^2} = \frac{\mu_H}{\mu} \tag{IV.265}$$

și constanta Hall

$$R = \frac{-\mu_H}{\mu}\,\frac{1}{ne}. \tag{IV.266}$$

Deci pentru determinarea concentrațiilor de purtători din măsurători de efect Hall trebuie să se țină seama de coeficientul $\langle\tau^2\rangle/\langle\tau\rangle^2 = \frac{\mu_H}{\mu}$ adică de mecanismul de împrăștiere. Dacă timpul de relaxare este constant atunci $\mu_H = \mu$ și se obține pentru constanta Hall (IV.266) expresia cunoscută în teoria elementară, adică

$$R = -\frac{1}{nec}, \qquad R = \frac{1}{pe}. \tag{IV.267}$$

În cîmpuri magnetice puternice $\gamma\tau H \gg 1$ și pentru semiconductori puternic degenerați ($f_0(\varepsilon) = 1$) constanta Hall are forma (IV. 267).

4.4. ÎMPRĂȘTIEREA PURTĂTORILOR PE IMPURITĂȚI IONIZATE

Împrăștierea purtătorilor pe impurități este o problemă simplă de mecanică cuantică în cazul în care se cunoaște potențialul ionului de impuritate. În aproximația Thomson-Fermi se presupune o variație lentă a potențialului cu distanța, astfel că în jurul impurității se mai poate aplica distribuția Fermi-Dirac. În acest caz concentrația variază continuu din dunct în punct, iar energia totală este $E + U = E - e\varphi$ iar funcția de pistribuție Fermi-Dirac are forma

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon - e\varphi - \varepsilon_F}{T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left[x - (z + u)\right] + 1} \tag{IV.268}$$

unde

$$x = \varepsilon/T \quad z = \varepsilon_F/T \quad \text{și} \quad u = e\varphi/T.$$

Concentrația electronilor în cîmpul ionului se scrie

$$n(r) = N_c \mathcal{F}_{1/2}(z + u) \tag{IV.269}$$

unde N_c este numărul electronilor din banda de conducție, iar $\mathcal{F}_{1/2}$ este integrala Fermi de ordinul 1/2. Potențialul electrostatic și sarcina spațială determinată de variația concentrației sînt legate prin ecuația Poisson

$$\nabla^2\varphi = \frac{4\pi e}{\varepsilon_0}(n - n_0) \tag{IV.270}$$

unde

$$n_0 = N_c \, \mathcal{F}_{1/2}(z).$$

Din (IV.269) și (IV.270) se obține pentru potențialul φ ecuația

$$\nabla^2 \varphi = q^2 \varphi \qquad \text{(IV.271)}$$

unde

$$q^2 = \frac{4\pi e}{\varepsilon_0 T} N_c \frac{\partial \mathcal{F}_{1/2}(z)}{\partial z}.$$

Ecuația (IV.271) are o soluție ce prezintă simetrie sferică și se scrie sub forma unui potențial coulombian ecranat

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{\varepsilon_0 r} e^{-qr}.$$

Mărimea q este inversa unei lungimi r_0 numită rază de ecranare. Pentru un semiconductor nedegenerat

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{1/2}(z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \int_0^\infty e^{z-x} x^{1/2} \, dx = e^z \qquad \text{(IV.272)}$$

iar

$$\exp z = \frac{n_0}{N_c} = \frac{4\pi^3 n_0}{(2\pi m^* T)^{3/2}}.$$

Înlocuind (IV.272) în expresia lui q obținem

$$r_0 = \frac{1}{q} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot T}{4\pi e^2 n_0}}$$

Pentru semiconductorul puternic degenerat $f_0(\varepsilon) \simeq 1$ între 0 și z_0 și analog obținem

$$r_0 = \frac{1}{q} = \left[\frac{\varepsilon_0}{4e^2 m^*} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{1/3} \right]^{1/2} \qquad \text{(IV.273)}$$

Efectuînd un calcul pentru probabilitatea de tranziție a electronului dintr-o stare $\vec{k}$ în altă stare $\vec{k}'$ și determinînd timpul de relaxare se obține o expresie de forma

$$\tau = c \, \varepsilon^r \qquad r = 3/2 \qquad \text{(IV.274)}$$

în limitele valabilității aproximației Born. Dacă se analizează împrăștierea pe dislocații, care în semiconductori se comportă ca un nivel acceptor, creată de legăturile nesaturate ale atomilor în lungul dislocației se obține timpul de relaxare

$$\tau_k = C \, \varepsilon^{-1/2} \qquad \text{(IV.275)}$$

relație similară cu cea obținută pentru împrăștierea pe fononi acustici.

5. PROPRIETĂȚI OPTICE ALE SEMICONDUCTORILOR

5.1. INTERACȚIUNEA PURTĂTORILOR DE SARCINĂ CU CÎMPUL ELECTROMAGNETIC

Pentru studiul interacțiunii purtătorilor de sarcină dintr-un semiconductor cu un cîmp electromagnetic dependent de timp $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, vom considera mișcarea unui electron de sarcină e și masă m în cîmpul $\vec{E}(t)$ ținînd seama și de efectul de relaxare introdus prin timpul τ. Ecuația de mișcare are forma

$$m\left(\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt}\right) = eE_0 e^{i\omega t} \tag{IV.276}$$

și presupunînd că mișcarea electronului urmează oscilațiile cîmpului electric, viteza electronului are forma $v(t) = v_0 e^{i\omega t}$ iar soluția ecuației (IV.276) are forma

$$v_0 = \frac{e}{m}\frac{1}{1 + i\omega\tau} \tag{IV.277}$$

iar mobilitatea este

$$\mu = \frac{|v_0|}{|E_0|} = \frac{e\tau}{m}\cdot\frac{1}{1 + \omega\tau}. \tag{IV.278}$$

Rezolvînd acum (IV.276) în raport cu timpul și presupunînd că $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{i\omega t}$ rezultă

$$\vec{r}_0 = \frac{e\vec{E}_0}{m(i\omega\tau^{-1} - \omega^2)}. \tag{IV.279}$$

Din mobilitatea (IV.278) obținem pentru conductibilitatea electrică expresia

$$\sigma = ne\mu = \frac{e^2 n\tau}{m}\cdot\frac{1}{1 + i\omega\tau} \tag{IV.280}$$

care este o mărime complexă. Considerînd că σ are o parte reală și alta imaginară și $\sigma = \sigma^{(r)} + i\sigma^{(i)}$ obținem din (IV.280) pentru cele două contribuții, expresiile

$$\sigma^{(r)} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \qquad \sigma^{(i)} = \frac{(\omega\tau)\,\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{IV.281}$$

unde $\sigma_0 = en^2\tau/m$ este conductibilitatea electrică în absența cîmpului electric. Conductibilitatea electrică este o mărime definită prin relația

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}$$

BCU ASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar dacă σ este complexă curentul este tot o mărime complexă. Densitatea de curent $\vec{j}_t$ definită prin $\nabla \times \vec{B} = \frac{4\pi}{C}\vec{j}_t$ unde

$$\vec{j}_t = \vec{j} + \frac{1}{4\pi}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{IV.282}$$

ultimul termen fiind curentul de deplasare. Ţinînd seama de legătura dintre vectorul $\vec{D}$ şi $\vec{P}$ exprimată prin $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ şi ţinînd seama de relaţia

$$\frac{\partial \vec{E}(t)}{\partial t} = i\omega\vec{E} \tag{IV.283}$$

se obţine pentru curentul total (IV.282) relaţia

$$\vec{j}_t = \sigma\vec{E} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \frac{i\omega}{4\pi}\vec{E} = \left(\sigma^{(r)}\vec{E} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}\right) + i\left(\sigma^{(i)} + \frac{\omega}{4\pi}\right)\vec{E} = \vec{j}^{(r)} + i\vec{j}^{(i)}. \tag{IV.284}$$

Din relaţia (IV.284) se obţine

$$\vec{j}_t = \frac{i\omega\vec{E}}{4\pi}\cdot\varepsilon \tag{IV.285}$$

iar ε este legat de σ prin relaţia

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{4\pi i}{\omega}\sigma = \varepsilon_0 - \frac{4\pi i}{\omega}\frac{\sigma}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon^{(r)} + i\varepsilon^{(i)}. \tag{IV.286}$$

Din (IV.286) obţinem pentru partea reală şi imaginară a constantei dielectrice relaţiile

$$\varepsilon^{(r)}(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi\tau\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\varepsilon^{(i)}(\omega) = -\frac{4\pi}{\omega}\frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2}. \tag{IV.287}$$

În cazul iradierii semiconductorului cu radiaţie de lungime de undă mare, adică $\omega\tau \ll 1$ din (IV.287) se obţine

$$\varepsilon^{(r)} = \varepsilon_0 - 4\pi\tau\sigma_0 \tag{IV.288}$$

relaţie din care se constată că dacă σ_0 este mic contribuţia conductibilităţii la constanta dielectrică este mică. În limita radiaţiei de lungime de undă mică $\omega\tau \gg 1$, $\varepsilon^{(r)}$ îşi schimbă semnul cînd ω trece prin valoarea

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi\sigma_0}{\tau\varepsilon_0} = \frac{4\pi ne^2}{m_1^*\varepsilon_0} \tag{IV.289}$$

obţinută din condiţia $\varepsilon^{(r)}(\omega) = 0$. Frecvenţa ω_0 se numeşte *frecvenţă plasmonică* şi poate fi modificată prin modificarea concentraţiei purtătorilor. Deci pentru $\omega\tau \gg 1$ se observă o absorbţie îngustă în domeniul microundelor pentru semiconductori foarte puri la temperaturi foarte joase.

5.2. ABSORBȚIA INTRINSECĂ A LUMINII DE CĂTRE SEMICONDUCTORI

Dacă energia unui fascicul monocromatic depășește valoarea ε_g, un electron din banda de valență poate fi excitat în banda de conducție. O astfel de tranziție interbandă este descrisă în teoria perturbațiilor dacă se cunoaște hamiltonianul de perturbație electron-fonon. Să analizăm forma cunoscută a hamiltonianului unui electron de masă efectivă m^* în cîmpul electromagnetic de potențial vector $\vec{A}$. Acest hamiltonian are forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*}(P - eA)^2 = -\frac{1}{2m^*}\nabla + \frac{ie\hbar}{m^*}A \cdot \nabla + \frac{ie}{2m^*}\nabla\vec{A} + \frac{e^2A^2}{2m^2} \quad \text{(IV.290)}$$

și dacă fluxul de lumină este slab, termenul ultim se poate neglija. Dacă se impune și etalonarea Lorentz $\nabla\vec{A} = 0$ (IV.290) se poate scrie

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{H}^0 + W \quad \text{(IV.291)}$$

unde

$$W = -\frac{ie}{m^*}\vec{A}\nabla$$

este operatorul de perturbație iar $\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(\omega t - \vec{g}\cdot\vec{r})}$. În aproximația de ordinul întîi probabilitatea de tranziție între o stare inițială a benzii de valență și o stare finală a benzii de conducție se scrie

$$W_{cv} = 2\pi\,\rho(\varepsilon)\,|\langle f|W|i\rangle|^2 \quad \text{(IV.292)}$$

unde $\rho(\varepsilon)$ este densitatea de stări.

Elementul de matrice din (IV.292) se scrie:

$$\langle f|W|i\rangle = -\frac{ie\,A_0}{m^*}\int \psi_f^*\,\nabla\psi_i\,d\tau =$$

$$= -\frac{ie\,A_0}{m^*}\int d\tau\, U_c^*(\vec{k}_f, \vec{r})\, e^{-i\vec{k}_p\vec{r}}\,\nabla U_v(\vec{k}_i, \vec{r})\, e^{-i(\vec{k}_i+\vec{g})\vec{r}}$$

și aplicînd operatorul ∇ asupra celor două funcții dependente de $\vec{r}$ obținem două integrale

$$-\frac{ie\,A_0}{m^*}\int e^{-i(\vec{k}_f-\vec{k}_i)\vec{r}}\, U_c^*(\vec{k}_f, \vec{r})\,\nabla U_v(\vec{k}_i, \vec{r})\,d\tau \quad \text{(IV.293a)}$$

și

$$\frac{k_i e\,A_0}{m^*}\int U_c^*(\vec{k}_p, \vec{r})\, U_v(\vec{k}_i, \vec{r})\, e^{-i(\vec{k}_f-\vec{k}_i-\vec{g})\vec{r}}\,dr \quad \text{(IV.293b)}$$

care oscilează rapid, cu excepția cazului

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{g} \quad \text{(IV.294)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

cînd contribuția lor este importantă. Această relație este legea conservării impulsului la tranziția din starea $|f\rangle$ în starea $|i\rangle$ sub influența unui fonon de impuls $\vec{g}$.

Analizînd cantitativ valorile vectorilor $\vec{k}_f$ și $\vec{k}_i$ se ajunge la concluzia că în majoritatea cazurilor absorbției luminii într-un semiconductor $\vec{g} \ll \vec{k}$. Deoarece operatorul $\vec{\nabla}$ este impar relativ la transformarea $\vec{r} \to -\vec{r}$, (IV.293.a) este zero cu excepția cazurilor cînd U_v și U_c sînt de simetrie opusă, astfel de tranziții numindu-se tranziții permise. În caz contrar tranzițiile se numesc interzise dar nu „strict" deoarece contribuția elementului (IV.293.b) nu este zero. Tipul de tranziție între purtătorii din cele două benzi este determinat și de structura de benzi a semiconductorului.

În cazul în care maximul benzii de valență și minimul benzii de conducție apar la aceeași valoare a lui $\vec{k}$, adică la $\vec{k} = 0$, energia ε_g este de asemenea o energie minimă pentru o clasă de tranziții care se numesc *tranziții directe.*

Ținînd seama de energiile electronilor și golurilor

$$\varepsilon_c(k) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_e}$$

$$\varepsilon_v(k) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2m_v} \qquad \text{(IV.295)}$$

tranziția între cele două benzi, determinată de fotonul de energie ν se realizează dacă

$$\nu = \varepsilon_c - \varepsilon_v = \varepsilon_g = \frac{\hbar^2}{2m_r} \qquad \text{(IV.296)}$$

unde

$$m_r = \frac{m_c\, m_v}{m_c - m_v}$$

relație din care se obține pentru densitatea de stări

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2(m_r)^{3/2}}{2\pi^3}\,(\nu - \varepsilon_g)^{1/2}.$$

Semiconductorii de tipul germaniului și siliciului au o structură de benzi în care minimul benzii de conducție și maximul benzii de conducție apar la valori ale lui $\vec{k}$ diferite și prezintă un tip de tranziții în care energia minimă de tranziție depășește intervalul ε_g. O astfel de tranziție se numește *tranziție indirectă* și are loc cu emisia sau absorbția unui foton.

În afară de aceste tranziții, în semiconductori mai apar tranziții optice la nivelele excitonice, coeficientul de absorbție depinzînd în acest caz de energia fotonilor și de energia stării excitonice.

În concluzie, studiile de absorbție optică oferă posibilitatea obținerii unor informații asupra structurii de benzi a semiconductorilor.

Tranzițiile optice între benzile de conducție și de valență (sau între o bandă și un nivel de impuritate) duc la o creștere a concentrației purtătorilor liberi. Acest efect se numește efect fotoelectric intern. Surplusul de purtători de sarcină determină o creștere a conductibilității electrice. Dacă se notează cu n_0 și p_0 concentrațiile de echilibru ale electronilor și golurilor și cu n și p concentrațiile totale, acestea se pot exprima

$$n = n_0 + \Delta n, \; p = p_0 + \Delta p$$

unde Δn și Δp sînt creșterile determinate de efectul iradierii. Ca urmare conductibilitatea electrică va fi dată de relația

$$\sigma = en_0 \mu_n + ep_0 \mu_p + (e\mu_n \cdot \Delta n + e\mu_p \Delta_p) = \sigma_0 + \Delta\sigma \qquad \text{(IV.297)}$$

unde mărimea $\Delta\sigma$ se numește *fotoconductibilitate* iar fenomenul — *fotoconducție*.

Pentru ilustrarea fenomenului de fotoconducție să considerăm o probă semiconductoare iluminată cu fotoni de energie $\omega \geqslant \varepsilon_g$. Iluminarea se face sub forma unor impulsuri dreptunghiulare în timp ce variația numărului de purtători Δn nu crește nelimitat cu timpul, ci se saturează la o valoare anumită. La întreruperea iluminării sistemului își revine la echilibru după un anumit timp numit timp de relaxare.

Acest efect de saturare a concentrației de neechilibru arată că, în afară de generare, există un efect concurent prin care concentrația scade și prin care după întreruperea iluminării sistemului revine la echilibru. Acest proces este *recombinarea*, adică anihilarea reciprocă a electronilor și golurilor. Pentru recombinarea purtătorilor din cele două benzi (recombinarea bandă-bandă) viteza sau rata de recombinare este definită ca o mărime proporțională cu numărul de perechi care se recombină în unitatea de timp și în unitatea de volum. Deci rata de recombinare R este

$$R = \gamma n p \qquad \text{(IV.298)}$$

unde γ este coeficientul de recombinare. Deci într-un semiconductor concentrația purtătorilor poate varia în timp datorită următoarelor procese: generarea termică de echilibru (caracterizată de rata G_0) generarea de neechilibru (optică) cu rata g și a recombinării cu rata R. Aceste procese sînt descrise de ecuația

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \Delta n = G_0 + g - R \qquad \text{(IV.299)}$$

La echilibru $g = 0$, $\Delta n = 0$, $n = n_0 = \text{constant}$ și introducînd notația $R = G_0 = r$ iar $G_0 = R_0 = \gamma n_0 p_0$ ecuația (IV.299) se transcrie sub forma

$$\frac{\mathrm{d}\Delta n}{\mathrm{d}t} = g - r \qquad \text{(IV.300)}$$

unde:

$$\gamma = \gamma(np - n_0 p_0).$$

Înlocuind $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$ avem în cazul recombinării (generării) bandă-bandă

$$r = \gamma(n_0 + p_0 + \Delta n)\,\Delta n = \frac{\Delta n}{\tau} \tag{IV.301}$$

unde prin τ s-a notat

$$\tau = \frac{1}{\gamma(n_0 + p_0 + \Delta n)}. \tag{IV.302}$$

În cazul unor abateri mici de la echilibru $\Delta n \ll n_0 + p_0$, τ este aproximativ constant și ecuația (IV.300) se poate rezolva avînd soluția

$$\Delta n = g\tau(1 - e^{-t/\tau}). \tag{IV.303}$$

La timpi foarte mari $t \gg \tau$ se atinge regimul staționar cînd

$$\Delta n = \Delta\Delta_{st} = g\tau \tag{IV.304}$$

expresie cunoscută ca prima relație fundamentală a fotoconducției. Dacă după atingerea regimului staționar se întrerupe iluminarea și ecuația (IV.300) devine

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \tag{IV.305}$$

cu soluția

$$\Delta n = \Delta n_{st}\, e^{-t/\tau} \tag{IV.306}$$

relație care descrie relaxarea fotoconducției.

În cazul $\Delta n \gg n_0 + p_0$, ceea ce se realizează pentru semiconductori cu ε_r mare și temperaturi mici, n_0 și p_0 sînt mici. În acest caz $r = \gamma(\Delta n)^2$ și soluția ecuației (IV.300) la creșterea iluminării este

$$\Delta n = \sqrt{\frac{g}{\gamma}} \tanh t\sqrt{g\gamma} = \Delta n_{st} = \tanh t\sqrt{g\gamma} \tag{IV.307}$$

La descreșterea iluminării, adică după întreruperea ei soluția ecuației (IV.300) va fi

$$\Delta n = \Delta_{st} \frac{1}{t\sqrt{g\gamma} + 1}. \tag{IV.308}$$

În aceste cazuri, mărimea $\tau = 1/\gamma\Delta n$ este dată prin relațiile

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{g\gamma}} \coth t\sqrt{g\gamma} \tag{IV.309a}$$

$$\tau = \frac{1}{g\gamma}(t\sqrt{g\gamma} + 1). \tag{IV.309b}$$

Pentru $t \to \infty$ sau $t = 0$ din (IV.309a) respectiv (IV.309b) se regăsește $\tau_{st} = 1/\sqrt{g\gamma}$.

Exemplul cel mai simplu în care apare fenomenul de fotoconductibilitate este *fotorezistența* care este de fapt o probă dintr-un semiconductor în care banda interzisă corespunde pragului de sensibilitate în domeniul spectral dorit. Fotorezistența se poate folosi la măsurarea timpului de viață.

6. FENOMENE DE CONTACT ȘI DISPOZITIVE SEMICONDUCTOARE

6.1. LUCRUL DE IEȘIRE, BARIERA DE SUPRAFAȚĂ, EMISIE ELECTRONICĂ

Lucrul de ieșire este o noțiune esențială în fenomenele de contact. Lucrul de ieșire de echilibru (termodinamic) se definește ca energia necesară pentru a scoate în vid un electron cu energia egală cu $\chi = \varepsilon_0 - \varepsilon_F$.

Densitatea curentului de electroni în vid prin suprafața $x = 0$ se calculează din ecuația

$$j = e \int v_x \, dn \tag{IV.310}$$

unde

$$dn = N(\vec{k}) f_0(\vec{k}) \, d\vec{k} = \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T}} \tag{IV.311}$$

Înainte de a calcula curentul după formula (IV.311) este necesar să precizăm că se consideră că pot ieși în vid numai electronii cu energii mai mari decît energia Fermi, care au o distribuție după energii aproximativ boltzmanniană. În cazul unor suprafețe izoenergetice sferice $k = mv$, $\varepsilon = \frac{m_x}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ din (IV.310) se obține

$$\vec{j} = e \int V_x \, dn = \frac{m_x^3 e}{4\pi^3} e^{\frac{\varepsilon_F}{T}} \int_{V_x^{min}}^{\infty} e^{-\frac{m_x v_x^2}{2T}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m_x v_y^2}{2T}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m_x v_z^2}{2T}} dv_z \tag{IV.312}$$

unde V_x^{min} este determinată de condiția $\frac{m(v_x^{min})^2}{2} \geqslant \varepsilon_0$ în timp ce componentele V_y și V_z sînt arbitrare. Din (IV.312) se obține formula Richardson — Durchman pentru curentul de emisie termoelectrică

$$j = \frac{m_x e}{2\pi^2} T^2 e^{-\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_F}{T}} = AT^2 e^{-\frac{\chi}{T}}. \tag{IV.313}$$

În cazul în care electronii sînt considerați liberi $m_x = m$, constanta A are valoarea 120 Å/cm² (°K)². Aceste relații stabilite pentru metale sînt valabile și pentru semiconductori, deși în cazul celor nedegenerați, la nivelul Fermi nu există nivele permise pentru electroni. În relația (IV.313)

aplicată pentru semiconductori este necesar să se ia în considerare faptul că nivelul Fermi ε_F depinde de temperatură și de concentrația electronilor liberi. În cazul semiconductorilor se poate defini o altă mărime numită afinitate electronică sau *lucru de ieșire exterior*, care se exprimă prin relația $\chi = \chi_0 + (\varepsilon_0 - \varepsilon_F)$ unde χ_0 este lucrul de ieșire exterior.

În cazurile reale bariera de potențial este determinată de mai mulți factori dintre care cei mai importanți sînt „potențialul imagine" și stările de suprafață. Din electrostatică este cunoscut faptul că o sarcină scoasă dintr-un corp induce la distanța x, pe suprafața corpului o sarcină de semn contrar cu cel al sarcinii extrase și este situată la distanța $-x$ de suprafață care se numește „sarcină imagine". Energia potențială la distanța x este $\varphi_{im} = -e^2/4x$. Într-un cîmp electric exterior E paralel cu suprafața Ox, bariera de potențial datorită forței dată de „potențialul" sarcinii imagine are forma

$$\Delta\varphi = e^{3/2} E^{1/2} \tag{IV.314}$$

iar curentul (IV.313) devine

$$j(E, T) = j_0 e^{-4{,}39\frac{\sqrt{E}}{T}} \tag{IV.315}$$

unde

$$j_0 = j(E = 0).$$

6.2. CONTACTUL METAL-SEMICONDUCTOR

Prin realizarea contactului între două materiale care conțin purtători de sarcină apar procese tranzitorii care duc la stabilirea unui echilibru. Acest echilibru se realizează dacă potențialele chimice ale celor două corpuri puse în contact sînt egale. Într-adevăr potențialul termodinamic G fiind aditiv, avem

$$dG = dG_1 + dG_2$$

și în condiții de temperatură și presiune constantă variația acestui potențial este determinată numai de variația numărului de particule

$$dG = \varepsilon_F^1 dN_1 + \varepsilon_F^2 dN_2. \tag{IV.316}$$

Din condiția de conservare a numărului de particule $dN_1 + dN_2 = 0$ rezultă

$$dG = (\varepsilon_F^1 - \varepsilon_F^2)\, dN_1 \tag{IV.317}$$

și la echilibru $dG = 0$, deci $\varepsilon_F^1 = \varepsilon_F^2$.

În procesul de stabilire a echilibrului dacă $dG < 0$ și $\varepsilon_F^1 > \varepsilon_F^2$ atunci $dN_1 < 0$, și $dN_2 > 0$. Deci echilibrul se stabilește prin trecerea particulelor din corpul cu potențial chimic mai ridicat în cel cu potențial chimic mai coborît.

În figura (IV.9) se prezintă schematic diagrama energetică a contactului metal-semiconductor în care s-a presupus că lucrul de ieșire al metalului χ_m este mai mare ca cel al semiconductorului χ_s.

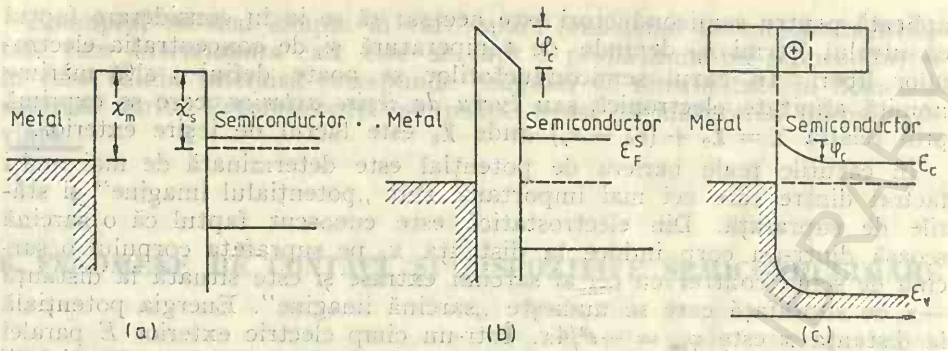


Fig. IV.9 a, b, c

Figura (IV.9, *a*) corespunde cazului cînd corpurile sînt la distanţă mare unul faţă de altul. Cele două corpuri sînt apoi apropiate suficient de mult încît să devină posibil schimbul de particule prin emisie termoelectronică (fig. IV.9, *b*). Deoarece în cazul de faţă $\chi_m > \chi_s$, $j_{s-m} > j_{m-s}$ adică vor trece mai mulţi electroni din semiconductor în metal decît invers, metalul începe să se încarce negativ, semiconductorul fiind pozitiv pînă cînd cîmpul care ia naştere începe să se opună acumulării de sarcină. La echilibru cînd nivelele Fermi s-au egalizat apare o barieră suplimentară *potenţialul de contact* φ_c care se opune trecerii în continuare a electronilor din semiconductor în metal şi $j_{s-m} = j_{m-s}$. În acest caz după cum se vede din figura (IV.9, *b*) bariera de potenţial pentru electronii care trec din semiconductor în metal este $\chi_s + \varphi_c$ astfel încît, la echilibru

$$AT^2 e^{-\frac{\chi_m}{T}} = AT^2 e^{-\frac{\chi_s + \varphi_c}{T}},$$

de unde rezultă că potenţialul de contact

$$\varphi_c = \chi_m - \chi_s.$$

În figura (IV.9, *c*) se prezintă cazul contactului între semiconductor şi metal, cînd distanţa între cele două corpuri este de ordinul distanţelor interatomice. În acest caz, cîmpul E_c şi potenţialul de contact φ_c se distribuie pe anumite regiuni din metal şi din semiconductor, în vecinătatea contactului. Electronii veniţi din semiconductor creează pe suprafaţa metalului o sarcină superficială, iar stratul de sarcină spaţială sărăcit în purtători liberi are o rezistenţă electrică mare şi se numeşte *strat de baraj*.

Asupra contactului metal-semiconductor se aplică o tensiune externă cu plus la semiconductorul de tip N şi minus la metal. La aplicarea tensiunii V potenţialele chimice se separă în cvasinivele Fermi $\varepsilon_F^m - \varepsilon_F^s = eV$ şi avînd în vedere că la distanţe mari concentraţiile de purtători din semiconductor nu sînt afectate, banda de conducţie se deplasează în jos cu eV. Deci pentru electronii din semiconductor bariera creşte devenind $\varphi_c + eV$, iar pentru cei din metal nu se modifică. Astfel, numărul de electroni din semiconductor care trec prin bariera de potenţial devine mai mic decît cel din cazul în care semiconductorul se află la echilibru.

Această tensiune externă care mărește grosimea stratului de baraj și înălțimea barierei se numește *tensiune inversă*. Dacă asupra contactului se aplică o tensiune de sens opus celei de mai sus, cu minus pe semiconductorul de tip N și plus pe metal atunci sarcina spațială este parțial compensată și grosimea stratului de baraj scade. În acest caz bariera de potențial pentru electronii din semiconductor scade cu $\varphi_c - eV$ și un număr mai mare de electroni pot trece peste bariera de potențial. Tensiunea care micșorează grosimea stratului de baraj și înălțimea barierei se numește *tensiune directă*. Datorită acestei comportări față de tensiunea externă contactul metal-semiconductor de tip N cu $\chi_m > \chi_s$ posedă *proprietăți de redresare*; la tensiuni inverse curentul este mic ($\chi_m - \chi_s$ mare) în timp ce la tensiuni directe curentul este mare și crește rapid cu tensiunea.

6.3. CARACTERISTICA CURENT-TENSIUNE A CONTACTULUI METAL-SEMICONDUCTOR

Caracteristica curent-tensiune a contactului metal-semiconductor se obține în două moduri funcție de caracteristicile materialului și de grosimea contactului. Astfel dacă grosimea stratului de sarcină spațială este comparabilă sau mai mică decît drumul liber mijlociu al electronilor, atunci acești electroni pot ajunge fără ciocniri la bariera de potențial cu aceeași energie care au avut-o în interiorul semiconductorului.

Dacă această energie depășește înălțimea barierei, purtătorii vor putea trece în metal indiferent de forma barierei adică de distribuția potențialului în stratul de sarcină spațială. O astfel de teorie pentru contactul metal-semiconductor se numește *teoria diodei* și este valabilă la semiconductori cu mobilitate mare ca Ge, Si, GaAs, InSb. Dacă se consideră că bariera variază cu tensiunea, de exemplu cînd se aplică o tensiune directă aceasta scade cu eV fără a afecta concentrația electronilor, curentul care trece prin bariera de înălțime $\varphi_c - eV + (\varepsilon_c - \varepsilon_F)$ este

$$j_1 = \frac{m_x e}{2\pi^2} T^2 e^{-\frac{[\varphi_c - eV + (\varepsilon_c - \varepsilon_F)]}{T}} = \frac{1}{4} e n_0 V_T \exp - \frac{(\varphi_c - eV)}{T} \quad \text{(IV.318)}$$

unde n_0 este concentrația spațială a electronilor în exteriorul stratului de sarcină spațială $n_0 = \frac{(2\pi m_x T)^{3/2}}{4\pi^3} \exp - \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_F)}{T}$ iar V_T este viteza medie termică $V_T = (8T/\pi m_x)^{1/2}$. Curentul creat de electronii care trec din metal în semiconductor, notat cu j_2, are aceeași formă ca (IV.318) pentru $V = 0$ deoarece la echilibru cei doi curenți sînt egali, deci

$$j_2 = \frac{1}{4} e n_0 V_T \exp - \frac{\varphi_c}{T} \quad \text{(IV.319)}$$

iar curentul care trece prin contact este

$$j = j_1 - j_2 = j_s (e^{\frac{eV}{T}} - 1) \quad \text{(IV.320)}$$

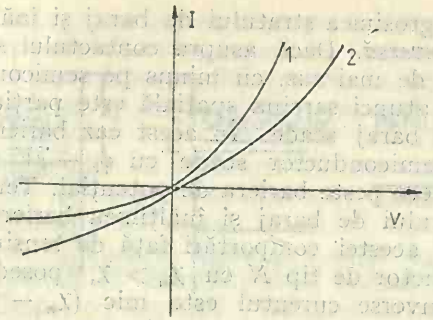


Fig. IV.10

unde j_s este curentul invers de saturație exprimat prin

$$j_s = \frac{1}{4} e n_0 \, v_T \, e^{-\frac{\varphi_c}{T}}. \quad \text{(IV.321)}$$

Din studiul dependenței curentului de saturație de temperatură în domeniul n_0 = constant se poate determina potențialul de contact $\varphi_c = \chi_m - \chi_s$ adică unul din lucrurile de ieșire dacă se cunoaște celălalt.

Caracteristica curent-tensiune (fig. IV.10 curba 1) este puternic asimetrică ceea ce arată că în cazul acestui contact are loc fenomenul de redresare; pentru un sens al tensiunii curentul este mic și constant, în timp ce pentru sensul direct curentul e mare, crescînd puternic cu tensiunea după legea exprimată prin (IV.320). În cazul contactelor cu strat de baraj mare, comparabil cu drumul liber mediu, electronii se ciocnesc cu fononii sau cu defectele chiar în stratul de baraj și după fiecare ciocnire se modifică distribuția potențialului $\varphi(x)$. În acest caz curentul conține componenta de cîmp și componenta de difuzie, avînd expresia

$$j = e\mu_n \, nE + eD_n \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = eD_n \left(\frac{n}{T} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \right). \quad \text{(IV.322)}$$

Din această ecuație se obține

$$j = \frac{eD_n \, n_0 (1 - e^{-\frac{eV}{T}})}{\int_0^l \exp \frac{\varphi(x)}{T} \, \mathrm{d}x} \quad \text{(IV.323)}$$

și ținînd seamă că în vecinătatea lui $x = 0$ $\varphi(x)$ și $\mathrm{d}\varphi(x)/\mathrm{d}x = eV$ au valori maxime,

$$\int_0^l \exp \frac{\mathrm{d}\varphi(x)}{\mathrm{d}x} = \int_{\varphi_c - eV}^{0} \exp \frac{\varphi}{T} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right)^{-1}} \simeq \frac{1}{eE_{max}} \int_{\varphi_c - eV}^{0} e^{\frac{\varphi}{T}} \mathrm{d}\varphi =$$

$$= \frac{1}{eE_{max}} (1 - e^{\frac{\varphi_c - eV}{T}}) \simeq \frac{T}{eE_{max}} e^{\frac{\varphi_c - eV}{T}}. \quad \text{(IV.324)}$$

Înlocuind $E_{max} = E(0)$ avem

$$j = j_s(V)(e^{\frac{eV}{T}} - 1), \quad \text{(IV.325)}$$

dar curentul invers $j_s \sim (V_D + V)^{1/2}$, variază cu tensiunea, V_D fiind înălțimea barierei de contact (fig. IV.10 curba 2).

La tensiuni inverse mari are loc fenomenul de străpungere a joncțiunii datorită creșterii instantanee a curentului.

Pe fenomenele care au loc la contactul metal semiconductor se bazează funcționarea unei mari varietăți de *dispozitive semiconductoare* cum sînt diodele redresoare de diverse tipuri sau tranzistorii care se bazează pe fenomenele de contact dintre metal-oxid-semiconductor.

7. SEMICONDUCTORI NECRISTALINI

7.1. INTRODUCERE

În ultimii ani materialele semiconductoare care nu sînt în stare cristalină au constituit obiectul unor intense studii experimentale și teoretice. Majoritatea cercetărilor relativ la solidul necristalin au fost efectuate pe două categorii de materiale: chalcogenură în stare amorfă (sticle) ca Ge—As și semiconductori amorfi ca Si, Ge și Te.

Principala problemă care apare în studiul semiconductorilor necristalini, ca și în toate materialele amorfe este explicarea mecanismelor de conducție. În prezent sînt discutate două mecanisme de conducție. Cel mai simplu mecanism constă în a considera electronii efectuînd salturi în diferite poziții cu o frecvență comparabilă cu cea atomică, fără a considera activarea termică. În 1958 Anderson a studiat cel mai simplu model pentru materialele amorfe pe un model tridimensional în care electronii se ciocnesc de un potențial haotic distribuit. Concluzia importantă a cercetărilor lui Anderson este existența unei energii critice E_c pentru care la $T = 0$ electronii sînt în stări localizate. Această lucrare oferă un suport fizic primului mecanism. Un alt mecanism posibil propus de Mott este datorat salturilor electronilor din stările localizate (mecanismul de hopping) în prezența fononilor. Este vorba deci de o activare termică a stărilor localizate și adoptarea unui astfel de mecanism necesită introducerea ideii că anumite părți din densitatea de stări afectate de fononi sînt asociate cu modificarea mobilităților, în procesele de conducție definindu-se mobilitatea unei zone interzise (mobility gap). Densitatea de stări definită ca funcție de energia E_c poate fi afectată de asemenea de defecte în cazul în care măsurătorile se efectuează la temperaturi joase.

Interpretarea rezultatelor atît pe materialele amorfe din categoria chalcogenurilor cît și pe semiconductorii puri este mult îngreunată de faptul că majoritatea proprietăților lor fizice depind de modul de preparare. Pentru a avea o imagine a complexității problemelor existente în studiul materialelor amorfe vom prezenta cîteva din proprietățile siliciului amorf care prezintă caracteristici semiconductoare. Una din cele mai mari dificultăți în descrierea proprietăților majorității semiconductorilor care prezintă coordinare tetraedrică (cazul siliciului), constă într-o puternică dependență a densității de stări electronice de metodele de preparare și condițiile în care are loc obținerea probei amorfe din proba cristalină. Densitatea de stări, de exemplu, pentru acest material obținut prin di-

ferite metode variază de la 2×10^7 cm^{-3} eV la 10^{20} cm^{-3} eV în funcție de temperatura de evaporare.

Măsurătorile de conductibilitate și putere termoelectrică prezintă valori comparabile pentru Si amorf obținut prin diferite metode, precum și o dependență de temperatura la care s-a aflat stratul de material pe care s-a făcut depunerea. Cercetările de fotoconductivitate au oferit posibilitatea estimării exacte a nivelului Fermi și în special al unei puternice deplasări a lui cu temperatura. O altă posibilitate de a verifica diferitele mecanisme de conducție este doparea semiconductorilor amorfi și în special a siliciului cu impurități din stare gazoasă, cum ar fi fosfina. Din analiza acestor date s-a ajuns la ideea existenței unor benzi de impuritate, în acest caz de tip donor, care modifică proprietățile de transport ale semiconductorului.

Deși pînă în prezent există o serie de date experimentale acumulate nu putem spune că se profilează un model teoretic pentru materialele amorfe și cu atît mai mult pentru semiconductorii amorfi.

Cercetările teoretice sînt în faza clarificării unor noțiuni luate din modelul solidului cristalin, dintre care cea mai importantă este noțiunea de stare localizată și consecințele care rezultă prin aplicarea ei la solidul amorf.

Studiul mecanismelor de conducție este de asemenea la început și se caută justificări teoretice formulelor fenomenologice folosite pentru a explica proprietățile semiconductorilor necristalini (amorfi).

7.2. MIȘCAREA ELECTRONILOR ÎNTR-O REȚEA DEZORDONATĂ UNIDIMENSIONALĂ

Mișcarea electronilor într-o rețea dezordonată se poate studia pe cazul simplu a unei rețele unidimensionale. Ecuația Schrödinger în acest caz are forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + 2m(E - V)\psi = 0 \qquad \text{(IV.326)}$$

și stările obținute sînt localizate. În acest caz este util să reamintim că în stare localizată un electron care se mișcă în potențialul dezordonat V, toate funcțiile ψ care descriu o astfel de stare sînt mărginite pentru x cuprins între $-\infty$ și ∞ și au o valoare maximă pentru un x_n descrescînd la zero ca

$$\exp[-\gamma|x - x_n|]$$

dacă $|x - x_n| \to \infty$.

Fiecare soluție ψ_n are o energie caracteristică E_n, astfel că pentru o rețea infinită E_n formează un spectru continuu, iar pentru un sistem unidimensional de lungime aceste energii sînt la distanțe proporționale cu $1/l$. Pentru a obține informații asupra mișcării electronilor într-un potențial V care nu satisface condițiile de periodicitate, ceea ce este caracteristic pentru solidul necristalin, vom analiza un caz simplu în care V este compus dintr-un număr finit de centri de împrăștiere iar expresia lui $V(x)$ este proporțională cu funcția Dirac, $\delta(x)$. În afara interva-

lului pe care se consideră distribuţii haotic centrii de împrăştiere $V(x_i)$, soluţia ecuaţiei (IV.326) are forma:

$$\psi_0(x) = \exp(ikx - i\omega t)$$

iar după împrăştiere această funcţie va fi de forma:

$$\psi(x) = [A \exp ikx + B \exp - ikx] \exp - i\omega t$$

unde A şi B variază lent cu x, iar

$$\frac{|A|^2 - |B|^2}{|A|^2} \ll 1.$$

Din conservarea curentului de particule pentru orice valoare a lui x avem

$$|A|^2 - |B|^2 = 1$$

deci $|A|^2$ trebuie să crească exponenţial cu x ca un multiplu de $\exp(x/L)$. Soluţia $\psi_0(x)$ într-un interval finit are o parte reală $\sin kx$ şi o parte imaginară $\cos kx$. Din precizarea făcută relativ la A, rezultă că este suficient ca una dintre ele să crească şi de fapt se poate alege totdeauna una din soluţii $\sin(kx + \eta)$ care va descreşte.

Să analizăm potenţialul descris de o funcţie δ şi care are proprietăţile

$$V(x) = 0 \quad x = 0$$

$$\int V(x)\, dx = V_0 c. \tag{IV.327}$$

Condiţiile la limită satisfăcute de ψ la $x = 0$ sînt următoarele: $\psi(x)$ este continuă şi $d \ln \psi(x)\, |dx$ variază cu $2mV_0$. Deci cele două soluţii din jurul punctului $x = 0$ sînt de forma $\sin(kx + \eta)$ şi $\psi = A \sin(kx + \eta)$ pentru care impunînd condiţiile la limită avem

$$\sin \eta = A \sin \eta', \quad \cos \eta - A \cos \eta' = \theta,$$

unde $\theta = 2mV_0$.

Din aceste relaţii rezultă

$$A^2 = 1 + 2\theta \cos \eta + \theta^2$$

$$\operatorname{tg} \eta' = \frac{\sin \eta}{\cos \eta - \theta} \tag{IV.328}$$

relaţii care determină constantele A şi η'.

Contribuţia fiecărui potenţial deltaformă poate fi descris deci de funcţiile

$$\psi = \exp ikx + A \exp - ikx$$
$$= B \exp ikx$$

iar prin impunerea condiţiilor la limită, precizate mai sus obţinem

$$A = -i\theta/(2 + i\theta).$$

Dacă centrii de împrăştiere sînt distribuiţi haotic iar distanţa medie între ei este a, aplicînd o distribuţie Boltzmann obţinem liberul parcurs mediu

$$L = a/\theta^2 \tag{IV.329}$$

și considerînd că potențialele δ-*formă* sînt distribuite astfel ca distanța dintre ele să fie tot a (cu o abatere medie Δa) avem de asemenea

$$L = a/(k\Delta a)\,\theta^2 \tag{IV.330}$$

relații ce ne permit să tragem o concluzie importantă și anume că mărimea ka nu este în apropierea unei valori $n\pi$ pentru care este posibilă o reflexie Bragg. Examinînd acum valoarea lui A^2 dată prin relația (IV.328) constatăm că dacă se mediază această valoare relativ la variabila η se obține $1 + \theta^2$. Deci dacă centrii de împrăștiere sînt distribuiți haotic ne așteptăm că $|\psi|$ va crește în medie cu $1 + \frac{1}{2}\theta^2$, factor care va proveni de la fiecare centru împrăștietor, iar $|\psi|^2$ care descrie toți centrii, va crește cu $\exp x/L$. Problema principală care se pune în cazul mișcării unui electron într-o rețea cristalină este calculul densității de stări. După cum s-a văzut în capitolele precedente, relația

$$n(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3}\,\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} \tag{IV.331}$$

poate fi aplicată deoarece în cazul unor materiale cristaline energia poate fi calculată folosind relația cunoscută din teoria perturbațiilor

$$E = \frac{k^2}{2m} + \langle k|\,V\,|k\rangle + \sum_{k'} \frac{|\langle k'|\,V\,|k\rangle|^2}{E_k - E_{k'}}$$

În cazul unor materiale amorfe

$$E = \frac{k^2}{2m} + \langle k|\,V\,|k\rangle + \frac{\Omega}{8\pi^3}\int \frac{|\langle k'|\,V\,|k\rangle|^2}{E_k - E_{k'}}\,a(k'-k)\,\mathrm{d}^3k'$$

unde $\langle k|V|k'\rangle$ este dat prin relația:

$$\frac{1}{\Omega}\int V(r)\exp i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')\,\mathrm{d}^3\vec{r}$$

iar $a(q)$ este transformata Fermi a produsului a două funcții de distribuție.

Mărimea $a(q)$ se poate calcula pe baza ipotezei lui Ziman care presupune ca valabilă aproximația Born în ciocnirea electron-centru de împrăștiere, care sînt presupuși ca fiind distribuiți cu probabilitatea $P(R)$, R fiind distanța între doi atomi. Intensitatea ciocnirii pe doi atomi aflați la distanța $|\vec{R}|$ unul de altul este

$$I(\theta)\,|1 + \exp(i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R})\,|$$

unde $I(\theta)$ este integrala de ciocnire din formula cunoscută pentru timpul de relaxare

$$\frac{1}{\tau} = N_i\,\Omega\int_0^{\pi} I(\theta)\,(1-\cos\theta)\,2\pi\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{IV.332}$$

N_i este concentrația centrilor de împrăștiere și Ω volumul sistemului.

Efectuînd o mediere spațială se poate obține intensitatea de ciocnire, $I(\theta)a(q)$ unde

$$a(q) = \int_0^\infty P(r) \mid 1 + \exp i\vec{k}\,\vec{R} \mid^2 d^3R$$

și

$$q = |\vec{k} - \vec{k}'| = 2k \sin \theta/2.$$

Presupunînd o simetrie sferică expresia lui $a(q)$ devine

$$a(q) = 1 + \frac{N}{V} \int [P(r) - 1] \frac{\sin qR}{qR} 4\pi R^2 \, dR$$

$a(q)$ fiind o mărime legată de secțiunea eficace de împrăștiere a neutronilor sau a razelor X pe material.

Metoda propusă de Ziman se aplică cu succes la calculul conductibilității metalelor lichide după formula cunoscută

$$\sigma = Ne^2\tau/m \qquad \text{(IV.333)}$$

iar τ este calculat conform relației (332).

7.3. DENSITATEA DE STĂRI A MATERIALELOR NECRISTALINE ȘI CLASIFICAREA LOR

Pentru materialele necristaline întîlnite în practică este necesar să discutăm un model real, modelul unidimensional oferind doar o imagine calitativă asupra localizării și asupra fenomenelor fizice asociate.

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru cazul tridimensional este extrem de dificilă și pînă în prezent se cunosc numai cîteva concluzii calitative relativ la energia electronilor într-un sistem dezordonat. Principalul rezultat este existența unor energii critice, E_c, care delimitează stările localizate de cele nelocalizate. Pentru fiecare stare localizată funcția de undă are forma $\psi = \sin kr\, e^{-\gamma r}$ iar parametrul γ tinde la zero cînd $E \to E_c$. Pentru stările nelocalizate parcursul liber mediu L, tinde la lungimea de undă λ a electronilor nelocalizați cînd $E \to E_c$. În figura (IV.11) sînt date cîteva forme ale densităților de stări, sugerate de diferiți autori pentru cazul tridimensional.

În figura (IV.11 *a*) este dată densitatea de stări a electronilor în aproximația unui material amorf în care electronii sînt cvasiliberi, iar în figura (IV.11 *b*) pentru un semiconductor lichid, regiunile haşurate fiind stări localizate.

Pe baza unor modele simple pentru densitățile de stări, materialele necristaline se pot clasifica în metale, semiconductori și izolatori. Dacă

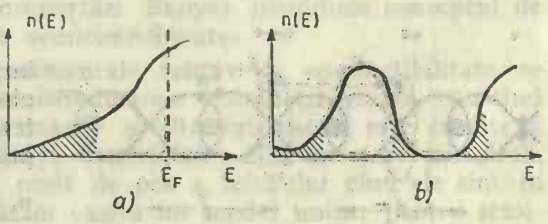


Fig. IV.11

energia Fermi cade într-o regiune cu stări nelocalizate materialul este un metal, iar rezistența lui prezintă o valoare finită la $T = 0$. Dacă energia Fermi cade într-o regiune de stări localizate materialul este un semiconductor sau izolator. Procesul de conducție este posibil prin două mecanisme:

— excitarea stărilor nelocalizate, procesele care apar fiind similare cu cele din semiconductorii cristalini;

— saltul unui electron dintr-o stare localizată în alta, proces care necesită o energie de activare. Un astfel de proces este similar cu procesele care apar datorită existenței benzilor de impuritate și predomină la temperaturi joase. În același timp este de remarcat faptul că semiconductorii amorfi trebuie să fie mult mai sensibili la procesele de dopare decît cei cristalini. Impuritățile donoare de exemplu în semiconductorii cristalini trebuie să fie în concentrație suficient de mare pentru a deplasa nivelul Fermi dacă avem, de exemplu, un semiconductor cu conducție intrinsecă în care se introduc impurități.

7.4. MECANISME DE CONDUCȚIE LA SEMICONDUCTORI NECRISTALINI

Conductibilitatea semiconductorilor necristalini poate fi descrisă cu o lege de tipul

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \varepsilon/2T \qquad \text{(IV.334)}$$

dedusă de Mott pe modele simple ale solidului necristalin. În relația (IV.334), ε are semnificația unei energii de activare și este o constantă pentru fiecare material.

Pentru a ne forma o imagine asupra mecanismului de conducție care este descris de o astfel de lege să considerăm un model simplu în care materialul examinat este un polimer de seleniu ce corespunde formulei $[-Se-]_n$ reprezentat în fig. (IV.12). Legăturile dintre atomi sînt de tip homeopolar cu doi electroni puternic localizați în punctele de minim ale unui orbital care leagă doi ioni Se^{2+}. Prin excitare termică un electron se poate deplasa din poziția sa de valență (v), iar locul său poate fi considerat ca un gol (h) de sarcină $+e$.

Astfel o stare de valență v trece într-o stare cu un electron și un gol prin excitarea cu energia termică ε_t. Un astfel de proces poate fi descris ca o reacție chimică de forma $v \rightarrow h + e$. Dacă învinge bariera ε_α care separă cei doi ioni poate polariza puternic ionul care are doi electroni de valență și procesul, similar cu unul de ionizare, are forma:

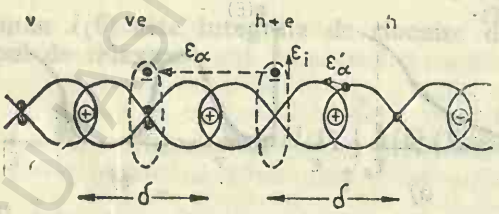


Fig. IV.12

$$2v + \varepsilon_t \rightleftarrows h + ev$$

iar între concentrațiile golurilor, electronilor și electronilor de valență, respectiv n_h, n_e și n_v se poate scrie relația:

$$\frac{n_h\, n_e}{n_v^2} = K = \frac{Q_h\, Q_e}{Q_v^2} e^{-\varepsilon_t/T} \qquad \text{(IV.335)}$$

unde Q sînt sumele de stare pentru goluri, electroni și electroni de valență.

În cazul conducției intrinseci avem:

$$n_h = n_e = n_i \ll n_v \tag{IV.336}$$

iar $Q_v = 1$, $Q_e = 2$, $Q_h = 1$ și din (IV.335) obținem:

$$n_i = 2n_v \, e^{-\varepsilon_i/2T} \tag{IV.337}$$

Datorită transferului unui electron sau gol de la un ion la altul, norul electronic se deformează astfel încît se poate introduce o deplasare δ care caracterizează deformarea norului și modifică energia sistemului în cazul aplicării unui cîmp electric E.

Ecuația pentru numărul purtătorilor este:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = \frac{\nu \, \delta n_i}{3}\left[\exp\left(\frac{-\varepsilon_a - 0{,}5\,\delta e E}{T}\right) - \exp - \frac{(\varepsilon_a + 0{,}5\,\delta e E)}{T}\right] \tag{IV.338}$$

unde ν este frecvența de oscilație a atomilor și este de ordinul $\nu = 10^{13}\,s^{-1}$. Dacă $\delta eE \ll T$ obținem pentru mobilitatea purtătorilor, notată cu u_i, relația

$$u_i = \frac{dn_i(t)}{dt} = \frac{\nu \delta^2 e}{3T} \exp - \frac{\varepsilon_a}{T} = u_0 \exp - \frac{\varepsilon_a}{T} \tag{IV.339}$$

unde

$$u_0 = \frac{\nu \, \delta^2 e}{9 \cdot 10^2 T} = 3{,}87 \cdot 10^3 \frac{\nu \delta^2}{T} \frac{cm^2}{v \cdot S}$$

Considerînd că cele două tipuri de purtători au mobilități aproximativ egale, conductibilitatea σ se poate scrie sub forma:

$$\sigma = 2u_i \, en_i = 4u_0 \, en_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_a}{T}\right) \tag{IV.340}$$

sau ținînd seama de (IV.333)

$$\varepsilon = \varepsilon_i + 2\varepsilon_a \tag{IV.341}$$

și

$$\sigma = 4u_0 \, en_e$$

Acest model, deși simplu, explică calitativ dependența de temperatură a semiconductorilor necristalini. Recent, cercetări experimentale datorită lui Grigorovici, Stuke și Tauc au arătat că filmele amorfe de Te, Ge și Se sînt mai slab conductoare în stare amorfă decît în stare cristalină. În scopul explicării acestei comportări Banyai introduce conceptul de stări localizate în filme amorfe semiconductoare.

Din examinarea datelor experimentale relativ la conductibilitate se constată că pentru materiale semiconductoare conductibilitatea, constînd aparent dintr-o contribuție intrinsecă și alta extrinsecă, este cu cîteva ordine sub valoarea conductibilității materialului aflat în stare cristalină. Comportarea germaniului diferă mult de cea a telurului cînd ele sînt în stare amorfă și pînă în prezent nu există un model unitar pentru semiconductorii amorfi. Mult mai complicată apare situația în cazul semicon-

ductorilor amorfi impurificați, unde se pare că banda de impurități complică mult explicația conducției. O alternativă pentru explicarea mobilității mici în acest caz ar putea fi faptul că în astfel de materiale cu densități mari de donori există bariere Schottky datorită suprafeței. Astfel de bariere mari sînt posibile în starea amorfă a unor semiconductori (Te) care au o zonă de energie interzisă mult mai mică decît pentru starea cristalină.

Studiul proprietăților semiconductorilor la temperaturi joase ar trebui să considere și tunelarea prin bariere, dar astfel de studii sînt doar la început.

Cercetările asupra materialelor de tipul $As_2Se_{3-x}Te_x$ au relevat proprietăți interesante relativ la procesul de conducție, sprijinind modelul stărilor localizate. Aceste materiale denumite și „sticle" prezintă o conducție electrică care poate fi explicată pe baza unei relații de tipul (IV.334) dar faptul constatat experimental că impuritățile influențează puțin valoarea conductibilității duce la concluzia că aceste impurități nu acționează ca donori sau acceptori ci participă la modificarea coordinării locale. Măsurătorile efect Hall arată că în anumiți semiconductori amorfi constanta Hall este negativă, fenomen neexplicat pînă în prezent.

Din aceste considerații calitative se constată că investigațiile asupra stării amorfe sînt doar la început deși aceste materiale prezintă o importanță deosebită pentru tehnologie.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITARĂ

BIBLIOGRAFIE

1. Pop Iuliu, *Magnetismul pămînturilor rare*, Editura Academiei R.S. România, Bucureşti, 1698.
2. Pop Iuliu şi colab., *Structura corpului solid*, Editura Academiei R. S. România, Bucureşti 1971.
3. Pop Iuliu şi colab., *Rezonanţa nucleară în metale*, Editura Academiei R. S. România, Bucureşti, 1973.
4. Kittel, Ch., *Introducere în fizica corpului solid*, Editura Tehnică, Bucureşti 1972.
5. Kittel, Ch., *Kvantovaia teoria tverdîh tel*, Nauka, Moskva, 1967.
6. Abrikosov, A. A, *Vedenie v teoriu normalnîh metallov*, Izv. Nauka, Moskva, 1972.
7. Jones, H., *Teoria zon Brilliuena i elektronnîe sostoiania v cristallah*, Izv. Mir, Moskva, 1968.
8. Bursuc, D. Ilie, *Suprafaţa Fermi*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979.
9. Azaroff, L. V., Buerger, M. J., *Metod poroşka v rentghenografii*, Izd. Inostrannoi literaturî, Moskva, 1961.
10. Kosolopov, G. F., *Rentghenografia*, Izd. Vîsşaia Şkola, Moskva, 1962.
11. Kosolopov, G. F., *Tehnika elektronnoi mikroskopii*, Izd. Mir Moskva, 1965.
12. Kosolopov, G. F., *Avtoionnaia mikroskopia*, Izd. Mir, Moskva, 1971.
13. Glodeanu, Al. şi colab., *Stări locale în semiconductori*, Editura Academiei R. S. România, Bucureşti 1967.
14. Nicula, Al., *Fizica semiconductorilor*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
15. Ziman, J. M., *Sovremennaia kvantovaia teoria*, Izd, Mir, Moskva, 1971.
16. Anselm, A. I., *Vedenie v teoriu polulprovodnikov*, Izd. Nauka, Moskva, 1978.
17. Rose-Innes, A. C., Rhoderick, E. H., *Vedenie v fiziku sverhprovodimosti*, Izd. Mir, Moskva, 1972.
18. Blatt, F. J., *Fizika electronnoi provodimosti v tverdîh telax*, Izd, Mir, Moskva, 1971.
19. Ziman, J. M., *Electronî i fononî*, Izd. Inostrannoi literaturî, Moskva, 1962.

BCU IASI / CENTRALA / UAIC / LIBRARY

Coli de tipar: 16,25. Format: 16/70×100
Bun de tipar: 12.08.1983. Ediția: 1983
Nr. de plan 9330

Întreprinderea Poligrafică Cluj
B-dul Lenin Nr. 146
Municipiul Cluj-Napoca
Republica Socialistă România
Comanda Nr. 81/1983

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 26, —